

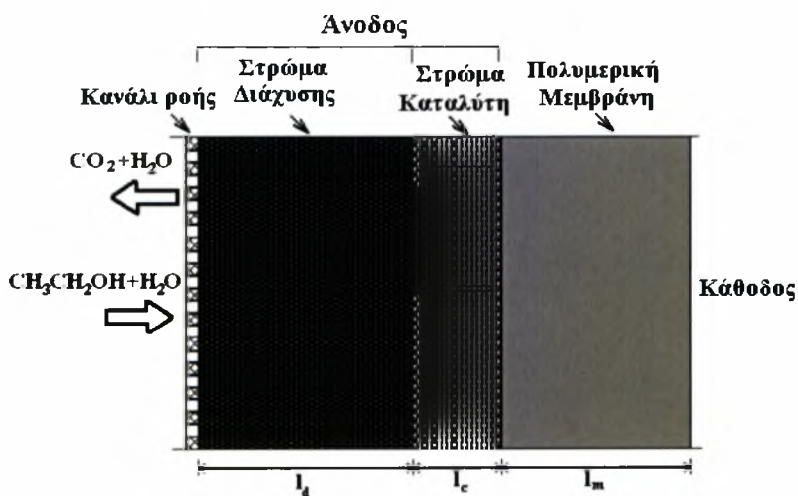


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ
ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Διπλωματική Εργασία

**«Προσομοίωση της λειτουργίας του ηλεκτροδίου της ανόδου σε
κυψελίδα καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας
τροφοδοσία αιθανόλης»**

Εκπόνηση Διπλωματικής Εργασίας: Ανδρεάδης Γιώργος



Επιβλέπων: Επίκουρος Καθηγητής ΤΣΙΑΚΑΡΑΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ

ΒΟΛΟΣ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2005



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗΣ & ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»

Αριθ. Εισ.: 4476/1
Ημερ. Εισ.: 08-07-2005
Δωρεά: Συγγραφέας
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ – ΜΜΒ
2005
ΑΝΔ

© 2005 Ανδρεάδης Γιώργος

Η έγκριση της διπλωματικής εργασίας από το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Ν. 5343/32 αρ. 202 παρ. 2).

Εγκρίθηκε από τα Μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

Πρώτος Εξεταστής Δρ. Παναγιώτης Τσιακάρας
(Επιβλέπων) Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
 Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Δεύτερος Εξεταστής Δρ. Νικόλαος Βλάχος
 Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας
 Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Τρίτος Εξεταστής Δρ. Νικόλαος Πελεκάσης
 Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
 Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Ευχαριστίες

Πρώτα απ' όλα, θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας μου, Επίκουρο Καθηγητή κ. Παναγιώτη Τσιακάρα, για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του κατά τη διάρκεια της δουλειάς μου. Επίσης, είμαι ευγνώμον στα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής της διπλωματικής εργασίας μου, Καθηγητές κκ. Νικόλαο Βλάχο και Νικόλαο Πελεκάση για την προσεκτική ανάγνωση της εργασίας μου και για τις πολύτιμες υποδείξεις τους. Οφείλω ευχαριστίες στους υποψηφίους διδάκτορες κ. Κωνσταντίνο Πουλιανίτη και S. Song, που μου υπέδειξαν αρκετές διορθώσεις. Ευχαριστώ επίσης τη συνάδελφο μου Βασιλική Μαραγκού για την πολύτιμη βοήθειά της τόσο στην επίλυση των εξισώσεων όσο και στην ανάπτυξη του μαθηματικού μοντέλου με χρήση της γλώσσας Fortran 90/95. Ευχαριστώ τους υπόλοιπους συναδέλφους μου στο εργαστήριο εναλλακτικών συστημάτων μετατροπής ενέργειας για την ηθική υποστήριξή τους. Πάνω απ' όλα, είμαι ευγνώμον στους γονείς μου, για την ολόψυχη αγάπη και υποστήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια.

Γιώργος Ανδρεάδης

Περιεχόμενα:

Περιεχόμενα	σελ.1
Πρόλογος	σελ.4
Κατάλογος σχημάτων-πινάκων	σελ.5
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: Ενέργεια, Περιβάλλον και Σύγχρονη Πραγματικότητα.....	σελ.10
1.1 Εισαγωγή	σελ.10
1.2 Ενέργεια	σελ.11
1.3 Περιβάλλον	σελ.12
1.4 Οικονομία Υδρογόνου	σελ.15
1.5 Συμβατικά και Μη-Συμβατικά Συστήματα Μετατροπής Ενέργειας	σελ.17
1.6 Σύγχρονη Πραγματικότητα	σελ.18
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: Κυψελίδες Καυσίμου	σελ.21
2.1 Εισαγωγή	σελ.21
2.2 Ιστορική Αναδρομή	σελ.22
2.3 Αρχή λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου	σελ.24
2.4 Απόδοση κυψελίδας καυσίμου	σελ.26
2.5 Τυπική συμπεριφορά κυψελίδας καυσίμου	σελ.27
2.6 Τύποι Κυψελίδων Καυσίμου	σελ.32
2.6.1 Κυψελίδες Καυσίμου Πολυμερικής Μεμβράνης (PEMFC)	σελ.33
2.6.2 Αλκαλικές Κυψελίδες Καυσίμου (AFC).....	σελ.35
2.6.3 Κυψελίδες Καυσίμου Φωσφορικού Οξέος (PAFC).....	σελ.36
2.6.4 Κυψελίδες Καυσίμου Τηγμένων Ανθρακικών Αλάτων (MCFC).....	σελ.38
2.7 Διαχωρισμός Κυψελίδων Καυσίμου ανάλογα με το καύσιμο τροφοδοσίας	σελ.40
2.7.1 Κυψελίδες Καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία αλκοόλης	σελ.40
2.7.1.1 Κυψελίδες Καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία μεθανόλης (DMFC)	σελ.40
2.7.1.2 Κυψελίδες Καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης (DEFC)	σελ.41
2.7.2 Κυψελίδες Καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία άνθρακα	σελ.42
2.8 Εφαρμογές Κυψελίδων Καυσίμου	σελ.44
2.8.1 Κυψελίδες Καυσίμου για Κινητές Εφαρμογές	σελ.44
2.8.2 Κυψελίδες Καυσίμου για Ακίνητες Εφαρμογές	σελ.46
2.8.2.1 Κυψελίδες καυσίμου για μικρή κλίμακα κατανάλωση ενέργεια	σελ.47

2.8.2.2 Κυψελίδες καυσίμου για μεγάλη κλίμακα κατανάλωση ενέργειας ..σελ.47	
2.8.3 Κυψελίδες καυσίμου για φορητές εφαρμογές ..σελ.48	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: Κυψελίδες Καυσίμου Πολυμερικής Μembrάνης.....σελ.51	
3.1 Εισαγωγή ..σελ.51	
3.2 Τεχνικά Χαρακτηριστικά ..σελ.52	
3.2.1 Ηλεκτρολύτης Πολυμερικής Μembrάνης ..σελ.54	
3.2.2 Διαπερατότητα αιθανόλης διαμέσου της πολυμερικής μεμβράνης ..σελ.56	
3.2.3 Διαχείριση Υγρασίας στην πολυμερική μεμβράνη ..σελ.58	
3.3 Ηλεκτρόδια ..σελ.60	
3.4 Καταλύτης – Δηλητηρίαση του καταλύτη ..σελ.62	
3.5 Διατάξεις διασύνδεσης ..σελ.62	
3.6 Ηλεκτροχημική συστοιχία ..σελ.64	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: Ανάπτυξη Μαθηματικού Μοντέλου ..σελ.66	
4.1 Εισαγωγή ..σελ.66	
4.2 Μεταφορά αιθανόλης στο κανάλι ροής ..σελ.70	
4.3 Μεταφορά μάζας στο στρώμα διάχυσης (diffusion layer) ..σελ.71	
4.4 Στρώμα του καταλύτη ..σελ.73	
4.5 Μεταφορά μάζας στο PEM ..σελ.74	
4.6 Διαδικασία επίλυσης ..σελ.76	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο: Αποτελέσματα-Σχολιασμός διαγραμμάτων ..σελ.78	
5.1 Εισαγωγή ..σελ.78	
5.2 Αποτελέσματα – Σχολιασμός ..σελ.79	
5.2.1 Συμπεριφορά ρεύματος τάσης.....σελ.79	
5.2.2 Προβλεπόμενη συγκέντρωση αιθανόλης μέσα στον καταλύτη ..σελ.82	
5.2.3 Επίδραση του πάχους του καταλύτη στην υπέρταση ανόδου για διάφορες τιμές πυκνότητας ρεύματος ..σελ. 87	
5.2.4 Επίδραση του αποδοτικού συντελεστή διάχυσης, $D_{\text{eth}}^{\text{c,eff}}$ στην υπέρταση της ανόδου.....σελ.91	
5.2.5 Επίδραση του αποδοτικού συντελεστή πρωτονιακής αγωγιμότητας K_m^{eff} , στην υπέρταση της ανόδου.....σελ.95	

5.2.6 Διαπερατότητα της αιθανόλης διαμέσου της μεμβράνης (Ethanol Crossover) σε συνάρτηση με την πυκνότητα του ρεύματος.....σελ.99	
5.2.7 Αποτελέσματα διαπερατότητας της αιθανόλης διαμέσου της μεμβράνης ως κλάσμα της συνολικής ροής της αιθανόλης στο επίπεδο του καταλύτη σε συνάρτηση με την πυκνότητα του ρεύματος.....σελ.103	
5.2.8 Διαγράμματα του ποσοστού της αιθανόλης που διαπερνάει τη μεμβράνη (% Ethanol Crossover) σε συνάρτηση με την πυκνότητα του ρεύματος..... σελ.106	
5.2.9 Ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης διαμέσου της μεμβράνηςσελ 109	
5.2.10 Επίδραση της πυκνότητας του ρεύματος στην τάση και την ισχύ ενός DEFC. Σύγκριση των υπολογιστικών και των πειραματικών αποτελεσμάτων.....σελ.113	
5.2.11 Επίδραση του ρυθμού της διαπερατότητας της αιθανόλης στην ισχύ και την αντίσταση που εμφανίζει η κυψελίδα καυσίμου.....σελ.115	
Βιβλιογραφία	σελ.119

Πρόλογος

Οι κυψελίδες καυσίμου έχουν τραβήξει όλο και μεγαλύτερο επιστημονικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια καθώς αποτελούν αξιόπιστες εναλλακτικές λύσεις για την αντιμετώπιση των ενεργειακών προβλημάτων.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία αναπτύχθηκε ένα μαθηματικό μοντέλο για την προσομοίωση της λειτουργίας του ηλεκτροδίου της ανόδου σε μια κυψελίδα καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης που τροφοδοτείται απευθείας με αιθανόλη. Η μελέτη αφορά στην κατανόηση κάποιων κρίσιμων παραμέτρων λειτουργίας μιας κυψελίδας με κυριότερες τη διαπερατότητα της αιθανόλης διαμέσου της μεμβράνης, αλλά και την υπέρταση της ανόδου συναρτήσει των συνθηκών λειτουργίας.

Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται εισαγωγή στα περιβαλλοντικά προβλήματα που αντιμετωπίζει ο πλανήτης λόγω των εκπομπών των καυσαερίων που οφείλονται στην καύση των ορυκτών καυσίμων. Παρατίθεται επίσης η σύγχρονη πραγματικότητα που αφορά στη χρήση κυψελίδων καυσίμου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Στο δεύτερο κεφάλαιο παρατίθεται η αρχή λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου καθώς και η θερμοδυναμική τους ανάλυση. Τέλος γίνεται αναφορά στις εφαρμογές τους.

Στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται εκτενής παρουσίαση των κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης. Παρουσιάζεται η αρχή λειτουργίας τους, τα χαρακτηριστικά τους και τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα που εμφανίζουν.

Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι εξισώσεις και οι παραδοχές που ελήφθησαν υπόψη για την ανάπτυξη του μαθηματικού μοντέλου. Δίνεται επίσης η διαδικασία επίλυσης των εξισώσεων καθώς και οι συνοριακές συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν.

Στο πέμπτο κεφαλαίο παρουσιάζονται τα διαγράμματα και ακολουθεί εκτενής σχολιασμός τους για την πλήρη κατανόηση των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα.

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1.3.1: Εκπομπή CO ₂ από χρήση ορυκτών καυσίμων	σελ.12
Σχήμα 1.3.2: Η αύξηση της μέσης θερμοκρασίας της γης	σελ.13
Σχήμα 1.3.3: Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.	σελ.15
Σχήμα 1.5.1: σύγκριση αποδόσεων στους κύκλους Otto, Diesel και στα DEFC, DMFC	σελ.18
Σχήμα 1.6.1: Εταιρείες που ασχολούνται με την τεχνολογία των κελιών καυσίμων στην Κίνα	σελ.19
Σχήμα 1.6.2: Τεχνολογικό ενδιαφέρον στην Κίνα για τα κελιά καυσίμου	σελ.19
Σχήμα 1.6.3: Τεχνολογικό ενδιαφέρον σε διάφορες χώρες για τις κυψελίδες καυσίμου	σελ.20
Σχήμα 2.2.1: Εφαρμογή της κυψελίδας PEMFC στις διαστημικές πτήσεις του Gemini	σελ.23
Σχήμα 2.3.1: Απεικόνιση κυψελίδας καυσίμου	σελ.25
Σχήμα 2.5.1: Τυπικό διάγραμμα τάσης-έντασης κυψελίδας καυσίμου	σελ.28
Σχήμα 2.6.1.1: Αρχή λειτουργίας ενός PEM	σελ.33
Σχήμα 2.6.2.1: Αρχή λειτουργίας ενός AFC	σελ.35
Σχήμα 2.6.3.1: Αρχή λειτουργίας ενός PAFC	σελ.37
Σχήμα 2.6.4.1: Αρχή λειτουργίας ενός MCFC	σελ.39
Σχήμα 2.8.1: Ο κύκλος ζωής της αιθανόλης	σελ.42
Σχήμα 2.9.1.1: Το Panda Hydrogen της Fiat	σελ.46
Σχήμα 2.9.1.2: Το νέο λεωφορείο της Daimler Chrysler	σελ.46
Σχήμα 2.9.3.1: Το laptop της εταιρείας Casio που λειτουργεί με μεθανόλη	σελ.49
Σχήμα 2.9.3.2: Τρυπάνι που χρησιμοποιεί μεθανόλη ως καύσιμο	σελ.50
Σχήμα 3.2.1: Σχηματική διάταξη κελιού καυσίμου (PEMFC)	σελ.53
Σχήμα 3.2.2: Σχηματική διάταξη MEA	σελ.53
Σχήμα 3.2.1.1: Αλυσίδες Nafion	σελ.55
Σχήμα 3.2.2.1: Απεικόνιση της διαπερατότητας συστατικών διαμέσου της μεμβράνης	σελ.57
Σχήμα 3.2.3.1 Τα στάδια κίνησης του νερού διαμέσω της μεμβράνης	σελ.59
Σχήμα 3.5.1 Διάφοροι τύποι διπολικών δίσκων	σελ.63
Σχήμα 3.5.2: Σχηματική απεικόνιση των πεδίων ροής σε κυψελίδες τύπου PEM	σελ.63

Σχήμα 3.6.1: Τυπική ηλεκτροχημική συστοιχία	σελ.64
Σχήμα 3.6.2: Φωτογραφία μιας ηλεκτροχημικής συστοιχίας	σελ.65
Σχήμα 4.1.1: Σχηματική απεικόνιση της ανόδου του DEFC που χρησιμοποιήθηκε στο μοντέλο	σελ.67
Σχήμα 5.2.1: Ανοδική υπέρταση DEFC. Πειραματικές συνθήκες: $T_{cell} = 75^{\circ}C$, $C_{f eth} = 1M$	σελ.79
Σχήμα 5.2.2: Ανοδική υπέρταση DEFC. Πειραματικές συνθήκες: $T_{cell} = 50^{\circ}C$, $C_{f eth} = 1M$	σελ.80
Σχήμα 5.2.3: Ανοδική υπέρταση DEFC. Πειραματικές συνθήκες: $T_{cell} = 30^{\circ}C$, $C_{f eth} = 1M$	σελ.80
Σχήμα 5.2.4: Προβλεπόμενη συγκέντρωση αιθανόλης μέσα στον καταλύτη για διάφορες πυκνότητες ρεύματος. $C_{f eth} = 0.25 M$.	σελ.82
Σχήμα 5.2.5: Προβλεπόμενη συγκέντρωση αιθανόλης μέσα στον καταλύτη για διάφορες πυκνότητες ρεύματος, $C_{f eth} = 0.5M$.	σελ.82
Σχήμα 5.2.6: Προβλεπόμενη συγκέντρωση αιθανόλης μέσα στον καταλύτη για διάφορες πυκνότητες ρεύματος, $C_{f eth} = 1M$.	σελ.83
Σχήμα 5.2.7: Προβλεπόμενη συγκέντρωση αιθανόλης μέσα στον καταλύτη για διάφορες πυκνότητες ρεύματος, $C_{f eth} = 2M$	σελ.83
Σχήμα 5.2.8: Προβλεπόμενη συγκέντρωση αιθανόλης μέσα στον καταλύτη για διάφορες πυκνότητες ρεύματος, $C_{eth feed} = 3M$	σελ.84
Σχήμα 5.2.9: Προβλεπόμενη συγκέντρωση αιθανόλης μέσα στον καταλύτη για διάφορες πυκνότητες ρεύματος $C_{eth feed} = 4M$	σελ.84
Σχήμα 5.2.10: Προβλεπόμενη συγκέντρωση αιθανόλης μέσα στον καταλύτη για διάφορες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας, $CD=25 \text{ mA/cm}^2$	σελ.85
Σχήμα 5.2.11: Προβλεπόμενη συγκέντρωση αιθανόλης μέσα στον καταλύτη για διάφορες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας και $CD=100 \text{ mA/cm}^2$	σελ.85
Σχήμα 5.2.12: Ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης στον καταλύτη (πάχος $10 \mu\text{m}$) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για διάφορες πυκνότητες ρεύματος και $C_{eth feed} = 2M$	σελ.86
Σχήμα 5.2.13: Επίδραση του πάχους του καταλύτη στην υπέρταση ανόδου, $C_{F ETOH} = 1 M$, $T_{cell} = 75^{\circ}C$	σελ.87
Σχήμα 5.2.14: Επίδραση του πάχους του καταλύτη στην υπέρταση ανόδου, $C_{F ETOH} = 2 M$, $T_{cell} = 75^{\circ}C$	σελ.88
Σχήμα 5.2.15: Επίδραση του πάχους του καταλύτη στην υπέρταση ανόδου, $C_{F ETOH} = 3M$, $T_{cell} = 75^{\circ}C$	σελ.88

- Σχήμα 5.2.16:** Επίδραση του πάχους του καταλύτη στην υπέρταση ανόδου,
 $C_{F, EtOH} = 4 \text{ M}$, $T_{cell} = 75^\circ\text{C}$ _____ σελ.89
- Σχήμα 5.2.17:** Συγκεντρωτικό διάγραμμα της υπέρτασης σε συνάρτηση με το πάχος του
στρώματος του καταλύτη για διαφορετικές συγκεντρώσεις τροφοδοσίας _____ σελ.89
- Σχήμα 5.2.18:** Μεταβολή της υπέρτασης στην άνοδο συναρτήσει του αποδοτικού συντελεστή
διάχυσης, $D_{eth}^{c,eff}$ για διάφορες πυκνότητες ρεύματος. $C_{F, EtOH} = 1 \text{ M}$, $T_{cell} = 75^\circ\text{C}$ _____ σελ.91
- Σχήμα 5.2.19:** Μεταβολή της υπέρτασης στην άνοδο συναρτήσει του αποδοτικού συντελεστή
διάχυσης, $D_{eth}^{c,eff}$ για διάφορες πυκνότητες ρεύματος. $C_{F, EtOH} = 2 \text{ M}$, $T_{cell} = 75^\circ\text{C}$ _____ σελ.92
- Σχήμα 5.2.20:** Μεταβολή της υπέρτασης στην άνοδο συναρτήσει του αποδοτικού συντελεστή
διάχυσης, $D_{eth}^{c,eff}$ για διάφορες πυκνότητες ρεύματος. $C_{F, EtOH} = 3 \text{ M}$, $T_{cell} = 75^\circ\text{C}$ _____ σελ.92
- Σχήμα 5.2.21:** Μεταβολή της υπέρτασης στην άνοδο συναρτήσει του αποδοτικού συντελεστή
διάχυσης, $D_{eth}^{c,eff}$ για διάφορες πυκνότητες ρεύματος. $C_{F, EtOH} = 4 \text{ M}$, $T_{cell} = 75^\circ\text{C}$ _____ σελ.93
- Σχήμα 5.2.22:** Μεταβολή της υπέρτασης στην άνοδο συναρτήσει του αποδοτικού
συντελεστή διάχυσης $D_{eth}^{c,eff}$, $CD=100 \text{ mA/cm}^2$, $T_{cell} = 75^\circ\text{C}$ _____ σελ.93
- Σχήμα 5.2.23:** Μεταβολή της υπέρτασης ανόδου συναρτήσει του αποδοτικού συντελεστή
πρωτονιακής αγωγιμότητας, K_m^{eff} για διάφορες πυκνότητες ρεύματος. $C_{F, EtOH} = 1 \text{ M}$,
 $T_{cell} = 75^\circ\text{C}$ _____ σελ.95
- Σχήμα 5.2.24:** μεταβολή της υπέρτασης ανόδου σε σχέση με τον αποδοτικό συντελεστή
πρωτονιακής αγωγιμότητας, K_m^{eff} για διάφορες πυκνότητες ρεύματος. $C_{F, EtOH} = 2 \text{ M}$,
 $T_{cell} = 75^\circ\text{C}$ _____ σελ.96
- Σχήμα 5.2.25:** μεταβολή της υπέρτασης ανόδου σε σχέση με τον αποδοτικό συντελεστή
πρωτονιακής αγωγιμότητας, K_m^{eff} για διάφορες πυκνότητες ρεύματος.
 $C_{F, EtOH} = 3 \text{ M}$, $T_{cell} = 75^\circ\text{C}$ _____ σελ.97
- Σχήμα 5.2.26:** μεταβολή της υπέρτασης ανόδου σε σχέση με τον αποδοτικό συντελεστή
πρωτονιακής αγωγιμότητας, K_m^{eff} για διάφορες πυκνότητες ρεύματος. $C_{F, EtOH} = 4 \text{ M}$,
 $T_{cell} = 75^\circ\text{C}$ _____ σελ.97
- Σχήμα 5.2.27:** μεταβολή της υπέρτασης ανόδου σε σχέση με τον αποδοτικό συντελεστή
πρωτονιακής αγωγιμότητας, K_m^{eff} για πυκνότητα ρεύματος 100 mA/cm^2 και διάφορες
συγκεντρώσεις τροφοδοσίας _____ σελ.98
- Σχήμα 5.2.28:** Επίδραση της πυκνότητας ρεύματος στη διαπερατότητα της αιθανόλης
για διάφορες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας $T_{cell}=75^\circ\text{C}$ _____ σελ.99
- Σχήμα 5.2.29:** Επίδραση της πυκνότητας ρεύματος ($\sim 100 \text{ mA/cm}^2$) στη διαπερατότητα της
αιθανόλης για διάφορες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας, $T_{cell}=75^\circ\text{C}$ _____ σελ.100

- Σχήμα 5.2.30:** Επίδραση της πυκνότητας ρεύματος στη διαπερατότητα της αιθανόλης για διάφορες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας, $T_{cell}=50\text{ }^{\circ}\text{C}$ _____ σελ.100
- Σχήμα 5.2.31:** Επίδραση της πυκνότητας ρεύματος ($\sim 60\text{ mA/cm}^2$) στη διαπερατότητα της αιθανόλης για διάφορες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας, $T_{cell}=50\text{ }^{\circ}\text{C}$ _____ σελ.101
- Σχήμα 5.2.32:** Επίδραση της πυκνότητας ρεύματος στη διαπερατότητα της αιθανόλης για διάφορες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας, $T_{cell}=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ _____ σελ.101
- Σχήμα 5.2.33:** Επίδραση της πυκνότητας ρεύματος ($\sim 45\text{ mA/cm}^2$) στο crossover της αιθανόλης για διάφορες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας, $T_{cell}=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ _____ σελ.102
- Σχήμα 5.2.34:** Διαπερατότητα αιθανόλης ως ποσοστό του συνολικού ρυθμού της στο επίπεδο του καταλύτη για διάφορες πυκνότητες ρεύματος και διάφορες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας, $T_{cell}=75^{\circ}\text{C}$ _____ σελ.103
- Σχήμα 5.2.35:** Διαπερατότητα αιθανόλης ως ποσοστό του συνολικού ρυθμού της στο επίπεδο του καταλύτη για διάφορες πυκνότητες ρεύματος και διάφορες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας, $T_{cell}=50^{\circ}\text{C}$ _____ σελ.104
- Σχήμα 5.2.36:** Διαπερατότητα αιθανόλης ως ποσοστό του συνολικού ρυθμού της στο επίπεδο του καταλύτη για διάφορες πυκνότητες ρεύματος και διάφορες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας, $T_{cell}=30^{\circ}\text{C}$ _____ σελ.104
- Σχήμα 5.2.37:** Το ποσοστό της αιθανόλης που διαπερνά συναρτήσει της συγκέντρωσης, $T_{cell}=75\text{ }^{\circ}\text{C}$ _____ σελ.106
- Σχήμα 5.2.38:** Το ποσοστό της αιθανόλης που διαπερνά συναρτήσει της συγκέντρωσης, $T_{cell}=50\text{ }^{\circ}\text{C}$ _____ σελ.107
- Σχήμα 5.2.39:** Το ποσοστό της αιθανόλης που διαπερνά συναρτήσει της συγκέντρωσης, $T_{cell}=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ _____ σελ.107
- Σχήμα 5.2.40:** Ρυθμός crossover αιθανόλης συναρτήσει της τροφοδοτούμενης αιθανόλης για διάφορες πυκνότητες ρεύματος, $T_{cell}=75\text{ }^{\circ}\text{C}$ _____ σελ.109
- Σχήμα 5.2.41:** Ρυθμός διαπερατότητας αιθανόλης συναρτήσει της τροφοδοτούμενης αιθανόλης για διάφορες πυκνότητες ρεύματος, $T_{cell}=50\text{ }^{\circ}\text{C}$ _____ σελ.110
- Σχήμα 5.2.42:** Ρυθμός διαπερατότητας αιθανόλης συναρτήσει της τροφοδοτούμενης αιθανόλης για διάφορες πυκνότητες ρεύματος, $T_{cell}=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ _____ σελ.110
- Σχήμα 5.2.43:** Ρυθμός διαπερατότητας αιθανόλης σε συνάρτηση με την θερμοκρασία λειτουργίας του κελιού για συγκέντρωση τροφοδοσίας 1M _____ σελ.111
- Σχήμα 5.2.44:** Σύγκριση των τιμών των πειραματικών μετρήσεων και των υπολογιστικών αποτελεσμάτων _____ σελ.111

Σχήμα 5.2.45 : Σύγκριση των τιμών των πειραματικών μετρήσεων και των υπολογιστικών αποτελεσμάτων	σελ.112
Σχήμα 5.2.46: Χαρακτηριστική καμπύλη τάσης – πυκνότητας ρεύματος ενός DEFC. Σύγκριση πειραματικών [57] και υπολογιστικών αποτελεσμάτων. Τα αποτελέσματα αφορούν στην ωμική περιοχή της υπέρτασης	σελ.113
Σχήμα 5.2.47: Χαρακτηριστική καμπύλη ισχύος – πυκνότητας ρεύματος ενός DEFC. Σύγκριση πειραματικών [57] και υπολογιστικών αποτελεσμάτων. Τα αποτελέσματα αφορούν στην ωμική περιοχή της υπέρτασης	σελ.114
Σχήμα 5.2.48: Μεταβολή της ισχύς και της αντίστασης του κελιού σε συνάρτηση με το ρυθμό της διαπερατότητας της αιθανόλης, $I = 50 \text{ mA/cm}^2$	σελ.115
Σχήμα 5.2.49: Μεταβολή της ισχύς και της αντίστασης του κελιού σε συνάρτηση με το ρυθμό της διαπερατότητας της αιθανόλης, $I = 20 \text{ mA/cm}^2$	σελ.115
Σχήμα 5.2.50: Μεταβολή της ισχύς και της αντίστασης του κελιού σε συνάρτηση με το ρυθμό της διαπερατότητας της αιθανόλης, $I = 15 \text{ mA/cm}^2$	σελ.116
Σχήμα 5.2.51 : Μεταβολή της ισχύς και της αντίστασης του κελιού σε συνάρτηση με το ρυθμό της διαπερατότητας της αιθανόλης, $I = 10 \text{ mA/cm}^2$	σελ.116
Σχήμα 5.2.52 : Μεταβολή της ισχύς και της αντίστασης του κελιού σε συνάρτηση με το ρυθμό της διαπερατότητας της αιθανόλης, $I = 5 \text{ mA/cm}^2$	σελ.117

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1.2.1. Αποθέματα των συμβατικών πηγών ενέργειας	σελ.12
Πίνακας 1.3.1: Εκμετάλλευση Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας στη χώρα μας	σελ.15
Πίνακας 2.7.1: Γενικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά κελιών καυσίμου	σελ.43
Πίνακας 4.1.1: Δήλωση μεταβλητών	σελ.68
Πίνακας 5.2.1: Παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για τα Σχήματα 5.2.1-5.2.3	σελ.81
Πίνακας 5.2.2: Δήλωση των τιμών των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν στο μοντέλο	σελ.118

ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.1 Εισαγωγή

Τα περιβαλλοντικά προβλήματα που οφείλονται στην παραγωγή ενέργειας και στον τομέα των συγκοινωνιών προσέγκυσαν σε μεγάλο βαθμό το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας τα τελευταία χρόνια. Στο παρόν κεφάλαιο, παρουσιάζεται η τρέχουσα ενεργειακή κατάσταση παγκοσμίως, όσο και οι προβλέψεις για την κατανάλωση ενέργειας και το επίπεδο αποθεμάτων στο μέλλον ενώ, παρουσιάζονται και οι επιπτώσεις της ανεξέλεγκτης χρήσης των ορυκτών καυσίμων στο περιβάλλον.

Επίσης, γίνεται αναφορά τόσο στο επίπεδο διείσδυσης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στην παγκόσμια παραγωγή ενέργειας όσο και στη διεθνή τάση για την υιοθέτηση της οικονομίας του υδρογόνου. Τέλος, παρουσιάζεται η σύγκριση μεταξύ της τεχνολογίας των κυψελίδων καυσίμου και των συμβατικών συστημάτων μετατροπής ενέργειας και αναδεικνύονται τα πλεονεκτήματά τους.

1.2 Ενέργεια

Στις μέρες μας, εξαιτίας της υπερκατανάλωσης ενέργειας στις ανεπτυγμένες χώρες του δυτικού κόσμου και των ταχύτατων ρυθμών ανάπτυξης που εμφανίζουν οι αναπτυσσόμενες χώρες, οι ενεργειακές απαιτήσεις παγκοσμίως αυξάνονται με ταχύτατους ρυθμούς. Χαρακτηριστικό είναι ότι η κατανάλωση ενέργειας παγκοσμίως αυξήθηκε κατά 14% σε σύγκριση με την τελευταία δεκαετία. Λόγω του ότι ο πληθυσμός της γης συνεχώς αυξάνεται και λόγω της ταυτόχρονης οικονομικής αύξησης είναι σχεδόν σίγουρο ότι η συνολική κατανάλωση ενέργειας θα αυξηθεί περαιτέρω.

Αναλυτικότερα, ο πληθυσμός της γης παρουσιάζει τα τελευταία χρόνια μια ιδιαίτερα αυξητική τάση τα τελευταία χρόνια με ετήσιο ρυθμό περίπου 2%. Το 1990 ο παγκόσμιος πληθυσμός ανερχόταν στα πέντε δισεκατομμύρια [3] και σύμφωνα με εκτιμήσεις του Ο.Η.Ε. αναμένεται να φτάσει τα οκτώ δισεκατομμύρια το 2025, ενώ μέχρι το τέλος του αιώνα υπολογίζεται να ξεπεράσει τα 10 δισεκατομμύρια. Το μεγαλύτερο μέρος αυτής της αύξησης παρατηρείται κυρίως στις αναπτυσσόμενες χώρες, παρά το γεγονός ότι οι πλέον αυξημένες ενεργειακές και καταναλωτικές ανάγκες παρατηρούνται στα τεχνολογικά προηγμένα κράτη. Σύμφωνα με μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί, οι αναπτυγμένες χώρες χρησιμοποιούν υπερδιπλάσια ποσότητα καυσίμων σε σχέση με τις μη αναπτυγμένες, παρόλο που καλύπτουν το ένα τρίτο του συνολικού πληθυσμού.

Η υπερκατανάλωση της ενέργειας από τις προηγμένες τεχνολογικά χώρες οδήγησε στην αλόγιστη χρήση των ορυκτών καυσίμων, με αρνητικές επιπτώσεις για το περιβάλλον. Το πετρέλαιο, ο άνθρακας, το φυσικό αέριο αποτελούν τα ορυκτά καύσιμα στα οποία στηρίζεται κυρίως η παγκόσμια παραγωγή ενέργειας. Είναι γνωστό ότι όλα τα συμβατικά ενεργειακά καύσιμα (fossil fuels), που χρησιμοποιούνται στην ηλεκτροπαραγωγή, εκπέμπουν κατά την καύση τους οξείδια του άνθρακα, του θείου, του αζώτου κ.λ.π., ενώ η ηλεκτροπαραγωγή από πυρηνικά συνδέεται με τα προβλήματα της ασφάλειας και της

διάθεσης των αποβλήτων. Η ολοένα αυξανόμενη εκμετάλλευσή τους θα οδηγήσει με μαθηματική ακρίβεια στην εξάντληση των αποθεμάτων τους (Πίνακας1.2.1). Με την προϋπόθεση πως η εκμετάλλευσή τους θα συνεχιστεί με τους υπάρχοντες ρυθμούς τα καύσιμα αυτά επαρκούν για περίπου διακόσια χρόνια ακόμη.

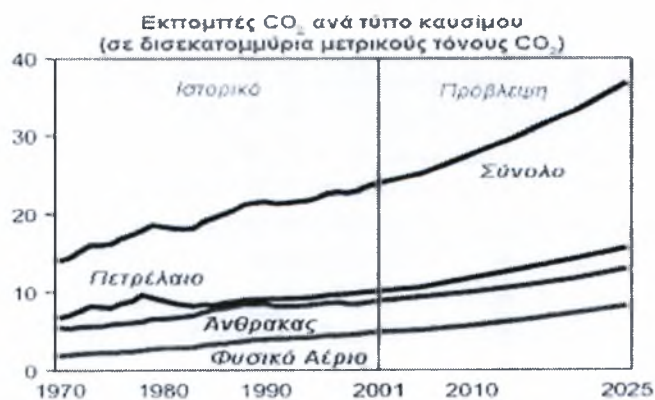
Πίνακας1.2.1. Αποθέματα των συμβατικών πηγών ενέργειας[2].

Ορυκτό καύσιμο	Αποθέματα (δισ. τόνους)
Πετρέλαιο	0,3318
Φυσικό αέριο	0,3318
Άνθρακας	0,9996

Οι ενεργειακές απαιτήσεις προβλέπεται να αυξηθούν σημαντικά τις επόμενες δεκαετίες, καθώς η ζήτηση για παροχή και κατανάλωση ενέργειας συνεχώς μεγαλώνει.

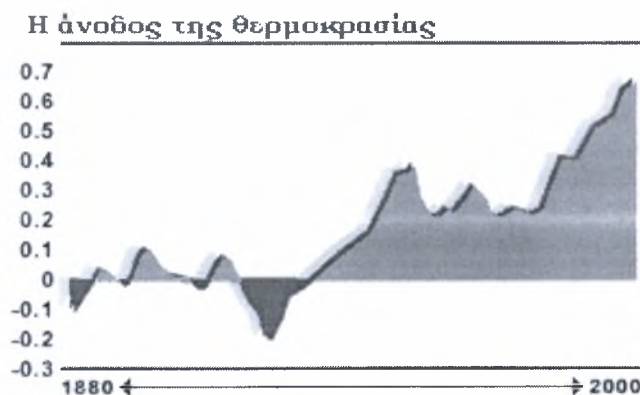
1.3 Περιβάλλον

Η ανερχόμενη αύξηση της ζήτησης της ενέργειας οδηγεί αναπόφευκτα στην εξάλειψη των φυσικών πόρων. Επιπλέον υπάρχουν και άμεσες επιπτώσεις στο περιβάλλον όπως το φαινόμενο του θερμοκηπίου, το οποίο προκαλεί σημαντική αύξηση στη μέση θερμοκρασία του πλανήτη. Η αύξηση της θερμοκρασίας οφείλεται κυρίως στα εκπεμπόμενα αέρια και κυρίως στο διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) (Σχήμα1.3.1). Τα σημαντικότερα από τα αέρια του θερμοκηπίου είναι το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), οι υδρατμοί (H_2O), το μεθάνιο (CH_4), το υποξείδιο του αζώτου (N_2O), οι χλωροφθοράνθρακες (CFCs) και το όζον στην τροπόσφαιρα.



Σχήμα 1.3.1: Εκπομπή CO_2 από χρήση ορυκτών καυσίμων [4].

Οι κυβερνήσεις πολλών χωρών, έχοντας κατανοήσει τις σημαντικές επιπτώσεις στο περιβάλλον από τους αέριους ρύπους, έχουν ξεκινήσει προσπάθειες για τη μείωσή τους. Το 1997, συντάχθηκε το Πρωτόκολλο του Κιότο, το οποίο προέβλεπε την δέσμευση των χωρών που θα το επικύρωναν για μείωση της εκπομπής των αερίων που συμβάλλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου κατά 5.2% έως το 2012. Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός πως για τα επόμενα 100 χρόνια, υπολογίζεται ότι η μέση θερμοκρασία της γης θα αυξάνεται κατά μέσο όρο περίπου 0,3°C, ανά δεκαετία (Σχήμα 1.3.2). Μια τέτοια αύξηση που φαινομενικά είναι μικρή μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικές κλιματολογικές αλλαγές με απρόβλεπτες συνέπειες. Υποστηρίζεται ότι μέχρι το τέλος του 21^{ου} αιώνα, η θερμοκρασία θα ανυψωθεί μέχρι 5.8°C.



Σχήμα 1.3.2: Η αύξηση της μέσης θερμοκρασίας της γης [18].

Ένας ακόμα παράγοντας που πρέπει να ληφθεί υπόψη είναι το υδάτινο περιβάλλον, το οποίο διατρέχει άμεσο κίνδυνο από την αλόγιστη μεταχείριση του ανθρώπου. Τα αέρια απόβλητα, από την καύση των ορυκτών καυσίμων, προκαλούν την όξινη βροχή. Το φαινόμενο της όξινης βροχής παρατηρείται όταν οι υδρατμοί των σύννεφων συμπυκνωθούν με τη μορφή σταγονιδίων νερού ή νιφάδων χιονιού και πέφτοντας διαμέσου της ατμόσφαιρας αναμιγνύονται με τα μολυσματικά αέρια όπως τα οξείδια του θείου, τα νιτρικά οξέα και τα ανθρακικά οξέα. Η βροχή που περιέχει αυτά τα οξέα πέφτει παντού και οτιδήποτε έρθει σε επαφή με το νερό αυτό υφίσταται τη διαβρωτική δράση των οξέων. Τα εν λόγω οξέα είναι ιδιαίτερα επιβλαβή και για την ανθρώπινη υγεία. Η αύξηση της συγκέντρωσης των οξέων είναι φυσικό επακόλουθο της αύξησης της κατανάλωσης ορυκτών καυσίμων.

Λαμβάνοντας υπόψη τη συνεχή μείωση των αποθεμάτων των ορυκτών καυσίμων και τα τεράστια περιβαλλοντικά προβλήματα που προκαλεί η χρήση τους, οι βιομηχανικά και τεχνολογικά αναπτυγμένες χώρες εστιάζουν την ερευνητική τους δράση στην

αναζήτηση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (Α.Π.Ε.) και καυσίμων. Ο όρος ανανεώσιμες πηγές αναφέρεται στους πόρους που η φύση είναι δυνατόν να αντικαταστήσει με ρυθμούς μεγαλύτερους ή ακόμη και ίσους από τους ρυθμούς κατανάλωσης, καθώς και στους πόρους που είναι πρακτικά ανεξάντλητοι. Η χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας θα μπορούσε να υποκαταστήσει σημαντικό ποσοστό των συμβατικών, μειώνοντας τις επιπτώσεις προς το περιβάλλον.

Οι κυψελίδες καυσίμου είναι μία από τις πιο αποδοτικές και φιλικές προς το περιβάλλον τεχνολογίες για την παραγωγή ηλεκτρισμού. Το βασικό τους πλεονέκτημα έναντι των μηχανών εσωτερικής καύσης είναι ότι λειτουργούν χωρίς τη διεργασία της καύσης και κατά συνέπεια η λειτουργία τους δεν συνοδεύεται από την εκπομπή καυσαερίων. Στα συστήματα των κυψελίδων καυσίμου που τροφοδοτούνται με καύσιμο υδρογόνο τα προϊόντα που υπάρχουν είναι η ηλεκτρική ενέργεια, το νερό και η θερμότητα. Οι κυψελίδες καυσίμου είναι μία πολύ σημαντική τεχνολογία για ένα μεγάλο αριθμό εφαρμογών παρέχοντας ενέργεια για οικιακές συσκευές ή βοηθητική ενέργεια σε κινητές μονάδες όπως τα αυτοκίνητα, τα αεροσκάφη, τα διαστημόπλοια και γενικά σε όλα τα μέσα μαζικής μεταφοράς.

Οι κυριότερες ανανεώσιμες μορφές ενέργειας είναι η αιολική ενέργεια, η ηλιακή ενέργεια, η υδρο-ηλεκτρική ενέργεια, η γεωθερμική ενέργεια καθώς και η ενέργεια από τη βιομάζα, ενώ στα ανανεώσιμα καύσιμα περιλαμβάνονται, κυρίως το υδρογόνο και η αιθανόλη (Σχήμα 1.3.2). Μία σκιαγράφηση της σημερινής κατάστασης αξιοποίησης των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας στην Ελλάδα παρατίθεται στον Πίνακα 1.3.3. Επίσης, όσον αφορά στη χώρα μας, μέχρι σήμερα έχουν ήδη εγκατασταθεί εβδομήντα φωτοβολταϊκά συστήματα σε 24 νησιά (Αρκοί, Κύθνος, Γαύδος, Σίφνος κ.λ.π.). Η πρώτη ανεμογεννήτρια εγκαταστάθηκε στη Μύκονο το 1983, ενώ σήμερα υπάρχουν ανεμογεννήτριες στα αιολικά πάρκα δεκατριών νησιών (Κρήτη, Σαμοθράκη, Χίος, Σάμος, Άνδρος, Ικαρία κ.λ.π.), συνολικής εγκατεστημένης ισχύος 38 MW. Συνεπώς η επιτακτική ανάγκη για την ύπαρξη πιο αποδοτικών και περισσότερο φιλικών προς το περιβάλλον τεχνολογιών, είναι δύο από τα πιο ισχυρά κίνητρα για την ανάπτυξη της τεχνολογίας των κυψελίδων καυσίμου (fuel cells).



Σχήμα 1.3.3: Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

Πίνακας 1.3.1: Εκμετάλλευση Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας στη χώρα μας[1].

ΑΠΕ	Παραγωγικότητα
Αιολική ενέργεια	~ 40 MW
Υδροηλεκτρική ενέργεια	~ 2,850 MW
Φωτοβολταϊκά τόξα	~ 0.3 MW
Ηλιακοί συλλέκτες	~ 2,500,000 m ²

1.4 Οικονομία Υδρογόνου

Είναι επιτακτική ανάγκη η παγκόσμια αγορά να απεξαρτητοποιηθεί από τις συμβατικές πηγές ενέργειας και να προσανατολισθεί σε φορείς ενέργειας που είναι ευρέως διαθέσιμοι, χωρίς να ρυπαίνουν το περιβάλλον. Το υδρογόνο είναι το πλέον διαδεδομένο στοιχείο στη φύση, με υψηλή δραστικότητα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πλήθος χημικών αντιδράσεων, παράγοντας μηδενικούς ρύπους, αφού μοναδικό προϊόν της καύσης του είναι το νερό. Ένα ενεργειακό σύστημα βασιζόμενο στο καύσιμο αυτό θεωρείται ως μία βιώσιμη και επωφελής επιλογή για την παροχή υψηλής ποιότητας υπηρεσιών ενέργειας με καθαρό και ασφαλές τρόπο.

Το υδρογόνο θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως το καύσιμο του μέλλοντος. Η ευελιξία του οφείλεται στο ότι μπορεί να παραχθεί από μια ποικιλία ορυκτών και ανανεώσιμων πόρων. Η ανάπτυξη της οικονομίας του υδρογόνου, δηλαδή μιας οικονομίας που θα βασίζεται στη χρήση του υδρογόνου για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών θα μπορούσε να στηρίζεται στην παραγωγή του καυσίμου από τα υπάρχοντα ορυκτά και σε επόμενα στάδια από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Ο μακροπρόθεσμος στόχος είναι η απεξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα της παγκόσμιας αγοράς και η ανάπτυξη τεχνολογιών μετατροπής ενέργειας φιλικών προς το περιβάλλον. Ήδη στα τέλη του Απριλίου 2005 τέθηκε σε λειτουργία ο πρώτος σταθμός παραγωγής υδρογόνου στην Ισλανδία, όπου η

υδροηλεκτρική και γεωθερμική ενέργεια χρησιμοποιήθηκε για την ηλεκτρόλυση του νερού [2].

Στην τεχνολογία παραγωγής του υδρογόνου σημαντικό ρόλο μπορεί να παίζει η προοπτική της χρήσης της βιομάζας. Μέσω των κατάλληλων διεργασιών, είτε θερμοχημικών (πυρόλυση, καύση), είτε βιολογικών (ζύμωση υδρογονανθράκων, αλκοολών), η βιομάζα μπορεί να μετατραπεί σε αέρια, υγρά ή στερεά καύσιμα όπως μεθάνιο, μεθανόλη, αιθανόλη και άνθρακα. Εν συνεχεία, τα βιοκαύσιμα που προκύπτουν είναι δυνατόν να παράγουν υδρογόνο με τη βοήθεια διεργασιών αναμόρφωσης. Το βασικό πρόβλημα για τη μη ανάπτυξη κυψελίδων πολυμερικής μεμβράνης είναι η δυσκολία αποθήκευσης του H_2 . Γίνονται προσπάθειες εύρεσης λύσης αλλά απαιτούν μεγάλο κόστος.

Είναι προφανές πως η απεξάρτηση από το πετρέλαιο θα είναι μια διαδικασία οικονομικά δαπανηρή και σταδιακή και θα χρειαστούν μερικές δεκαετίες για την επίτευξη αυτού του στόχου. Στο τέλος όμως τα αποτελέσματα θα είναι ορατά καθώς ο αέρας θα είναι πιο καθαρός, ο πλανήτης δε θα απειλείται από αύξηση της θερμοκρασίας, τα αυτοκίνητα θα είναι αθόρυβα και για καυσαέρια θα παραγάγουν μόνο υδρατμούς.

Μελλοντικά η ενέργεια δε θα παράγεται όπως σήμερα μόνο από μεγάλες εταιρείες. Σ' αυτό θα συμβάλλουν ακόμα και τα μεμονωμένα σπίτια, τα οποία θα διαθέτουν φωτοβολταϊκή στέγη ή αιολική τουρμπίνα ανάλογα με τις πηγές της περιοχής στην οποία βρίσκονται. Οι πολίτες από χρήστες θα γίνουν και παραγωγοί, μέλη ενός Διαδικτύου παραγωγής ενέργειας, η οποία θα προκύπτει από τη διασύνδεση μικρότερων δικτύων που λέγονται HEWS: Hydrogen Energy Webs [2]. Αυτό θα είναι εφικτό χάρη στις κυψελίδες καυσίμου οι οποίες, σε αντίθεση με τις παραδοσιακές γεννήτριες ηλεκτρισμού, έχουν αυξημένη αποτελεσματικότητα ακόμα και για μικρές εγκαταστάσεις. Σήμερα είναι δυνατό να διοχετεύσει κάποιος στο δίκτυο την ενέργεια που παράγεται από φωτοβολταϊκούς συσσωρευτές, ακόμα κι αν πρόκειται μόνο για λίγα κιλοβάτ. Επιπλέον ο ηλεκτρισμός των κυψελίδων είναι πιο σταθερός από τον παραδοσιακό, αφού αποφεύγονται οι απότομες μεταβολές τάσης. Στο ηλεκτρικό δίκτυο θα προστεθούν και οι αγωγοί υδρογόνου, ένα δίκτυο σωλήνων για τη μεταφορά του αερίου υδρογόνου.

1.5 Συμβατικά και Μη-Συμβατικά Συστήματα Μετατροπής Ενέργειας

Εκτός από την αναζήτηση για νέα καθαρά καύσιμα, αναπτύσσονται παράλληλα νέα συστήματα μετατροπής ενέργειας που παρουσιάζουν αρκετά πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών συστημάτων μετατροπής ενέργειας που υπάρχουν σήμερα. Τα συμβατικά συστήματα μετατροπής ενέργειας περιλαμβάνουν τις μηχανές εσωτερικής και εξωτερικής καύσης και έχουν επικρατήσει έως σήμερα κυρίως λόγω της οικονομικής λειτουργίας τους.

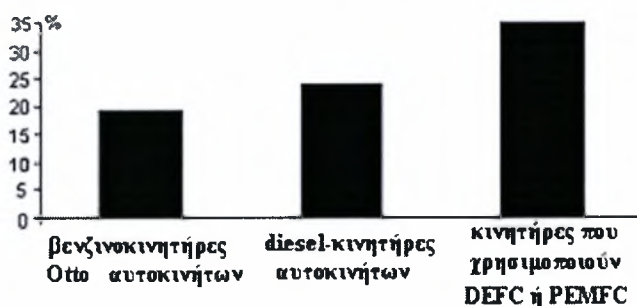
Οι μηχανές εσωτερικής καύσης (Μ.Ε.Κ), οι οποίες αποτελούν τα βασικά συμβατικά συστήματα είναι μονάδες που μετατρέπουν τη χημική ενέργεια του καυσίμου σε θερμική για την παραγωγή μηχανικής ενέργειας και τη μετέπειτα παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος. Επίσης είναι αρκετά θορυβώδη και λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες λόγω απελευθέρωσης της χημικής ενέργειας κατά την καύση του καυσίμου με το οξυγόνο του αέρα. Οι αποδόσεις αυτών των συστημάτων περιορίζονται σε χαμηλά επίπεδα, περίπου 20-25%, λόγω των υψηλών θερμικών απωλειών προς το περιβάλλον κατά την καύση όπως φαίνεται στο σχήμα 1.5.1. Συνήθη καύσιμα για αυτές τις μηχανές είναι τα ορυκτά καύσιμα, με τις γνωστές συνέπειες προς το περιβάλλον.

Τα μη συμβατικά συστήματα ή αλλιώς, εναλλακτικά συστήματα μετατροπής ενέργειας βασίζουν τη λειτουργία τους στην αξιοποίηση κάποιας ανανεώσιμης πηγής ενέργειας, όπως της αιολικής, της ηλιακής κ.ά. Τέτοια συστήματα είναι οι ανεμογεννήτριες, τα υδροηλεκτρικά συστήματα, τα ηλιακά φωτοβολταϊκά συστήματα και οι κυψελίδες καυσίμου. Η ανάπτυξη των συστημάτων αυτών είναι περιορισμένη, λόγω του υψηλού κόστους κατασκευής τους. Οι αμελητέες εκπομπές ρύπων και οι υψηλές αποδόσεις τους είναι τα βασικά τους πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών συστημάτων. Για παράδειγμα, οι ανεμογεννήτριες είναι δυνατό να αξιοποιήσουν την ισχύ του ανέμου σε ποσοστό άνω του 50%, ενώ τα συστήματα με κυψελίδες καυσίμου μπορούν να επιτύχουν αποδόσεις σχεδόν 70% [6].

Οι κυψελίδες καυσίμου που είναι εναλλακτικά συστήματα μετατροπής ενέργειας είναι ηλεκτροχημικές διατάξεις που μετατρέπουν τη χημική ενέργεια απευθείας σε ηλεκτρική. Περιλαμβάνουν διεργασίες ενεργειακά πιο αποδοτικές σε σχέση με τις μηχανές εσωτερικής καύσης, οι οποίες περικλείουν και τη μετατροπή της θερμικής ενέργειας σε μηχανική. Η απόδοση αυτών των συστημάτων κυμαίνεται περίπου στο 35% (σχήμα 1.5.1). Επιπρόσθετα στις κυψελίδες καυσίμου με τροφοδοσία καθαρού υδρογόνου, η διεργασία της καύσης παραλείπεται, καθώς υδρογόνο και οξυγόνο συμμετέχουν σε μια χαμηλής

σχετικά θερμοκρασίας ηλεκτροχημική αντίδραση με απευθείας παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Οι κυψελίδες καυσίμου δεν αξιοποιούν άμεσα κάποια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, καθώς απαιτούν κάποιο καύσιμο για τη λειτουργία τους, με πιο συνηθισμένα το υδρογόνο, το φυσικό αέριο ή κάποια αλκοόλη, ενώ ακόμα και κάποιος ανώτερος υδρογονάνθρακας μπορεί να χρησιμοποιηθεί ύστερα από κάποια επεξεργασία. Ωστόσο, επειδή το υδρογόνο ή η αλκοόλη που χρησιμοποιείται για την λειτουργία τους, μπορεί να παραχθεί από κάποια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, συμπεριλαμβάνονται στην κατηγορία των καθαρών, εναλλακτικών συστημάτων μετατροπής ενέργειας

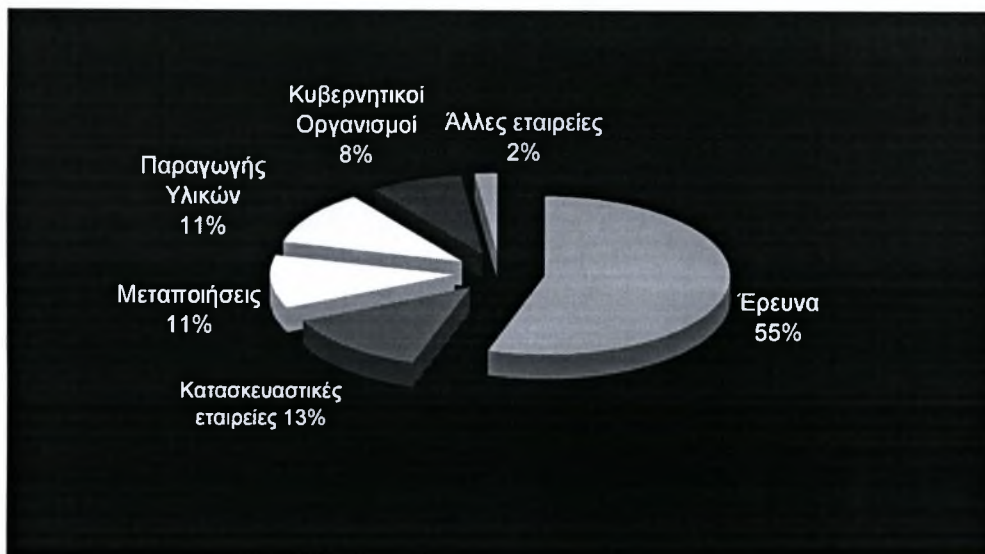
Μια άλλη διάταξη παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος είναι και οι μπαταρίες, οι οποίες μετατρέπουν τη χημική ενέργεια σε ηλεκτρική με μεγάλες αποδόσεις. Σε σύγκριση με τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου διαπιστώνονται ορισμένες ομοιότητες, η κυριότερη από τις οποίες είναι η ελάχιστη συντήρηση, καθώς είναι διατάξεις δίχως μηχανικά μέρη. Ωστόσο, αντίθετα με τα στοιχεία καυσίμου, τα αντιδρώντα σε μια μπαταρία αποθηκεύονται εσωτερικά και όταν εξαντλούνται είτε επαναφορτίζεται, είτε αντικαθίσταται.



Σχήμα 1.5.1: σύγκριση αποδόσεων στους κύκλους Otto, Diesel και στα DEFC, DMFC[3].

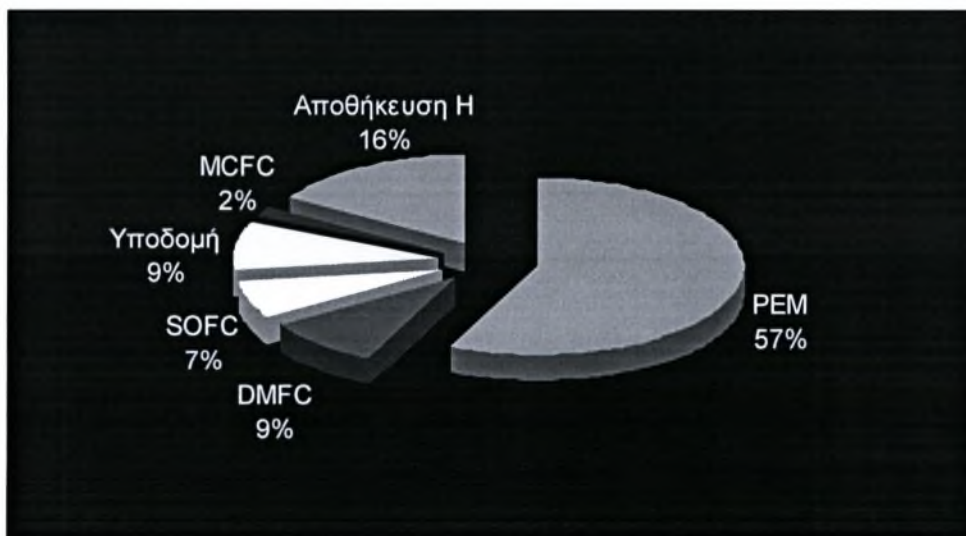
1.6 Σύγχρονη Πραγματικότητα

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι επιπτώσεις που έχει η χρήση ορυκτών καυσίμων, αλλά και η χρήση συμβατικών συστημάτων μετατροπής ενέργειας έχουν αρνητικό αντίκτυπο τόσο στο ίδιο το περιβάλλον, όσο και στους ίδιους τους ανθρώπους. Αυτός είναι ένας από τους λόγους που οδηγούν στην ταχεία ενασχόληση όλων και περισσότερων με την συνεχώς αναπτυσσόμενη τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου. Χαρακτηριστικά είναι τα παρακάτω σχήματα που παρατίθενται και αφορούν την Κίνα, αλλά και άλλες Ευρωπαϊκές χώρες για την ενασχόληση των χωρών με την συγκεκριμένη τεχνολογία.

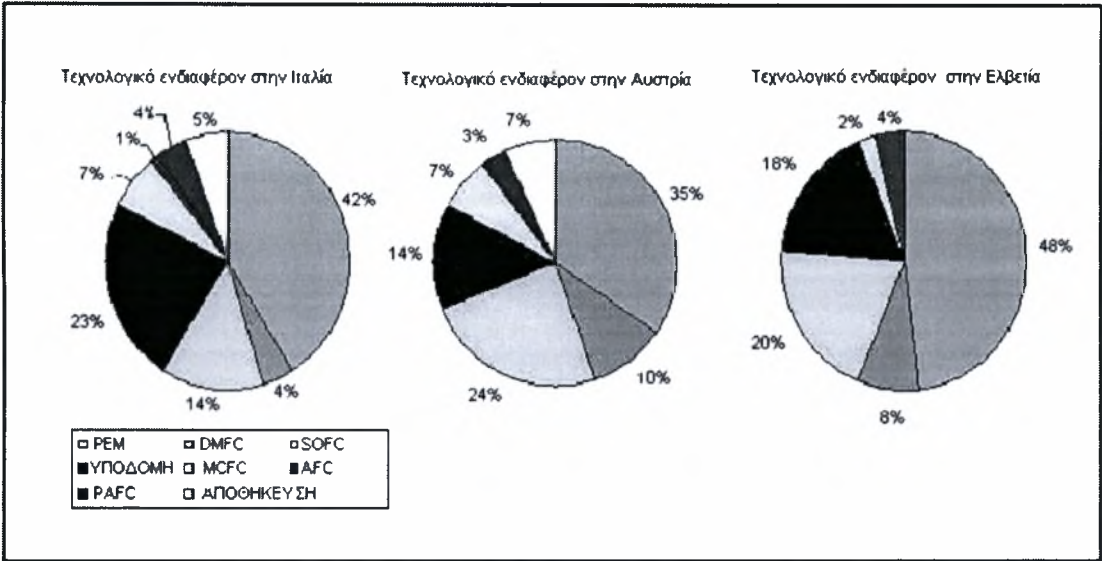


Σχήμα 1.6.1: Εταιρείες που ασχολούνται με την τεχνολογία των κελιών καυσίμων στην Κίνα [6].

Από την ίδια έρευνα προκύπτουν σημαντικά στοιχεία που αφορούν στην προτίμηση της έρευνας στη χρήση κυρίως κελιών καυσίμου με πολυμερική μεμβράνη έναντι όλων των άλλων τύπων κελιών καυσίμου (Σχήμα 1.6.2) και (Σχήμα 1.6.3). Στο επόμενο κεφάλαιο θα περιγραφεί το κάθε είδος κυψελίδας καυσίμου αναλυτικά με ταυτόχρονη παράθεση των πλεονεκτημάτων και των μειονεκτημάτων του κάθε είδους.



Σχήμα 1.6.2: Τεχνολογικό ενδιαφέρον στην Κίνα για τα κελιά καυσίμου[3].



Σχήμα 1.6.3: Τεχνολογικό ενδιαφέρον σε διάφορες χώρες για τις κυψελίδες καυσίμου [5].

Τέλος, στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής το 2006 αναμένεται να δαπανηθούν κοντά στα 3,3 δισεκατομμύρια δολάρια για ερευνητικούς σκοπούς, για ανάπτυξη προϊόντων, έλεγχο των προϊόντων, αλλά και για προγράμματα επίδειξης που αφορούν στη συνεχώς βελτιούμενη τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου. Ήδη από το 2005 έχει προγραμματιστεί, ότι το 2011 θα δαπανηθούν πάνω από 8,8 δισεκατομμύρια δολάρια για την περαιτέρω ενασχόληση της ερευνητικής κοινότητας και όχι, μόνο με τις κυψελίδες καυσίμου και τις εφαρμογές τους [58].

Κυψελίδες Καυσίμου

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται η θεωρία των κυψελίδων καυσίμου, ώστε ο αναγνώστης να κατανοήσει πλήρως τις βασικές αρχές αλλά και τους νόμους που διέπουν τη συγκεκριμένη τεχνολογία.

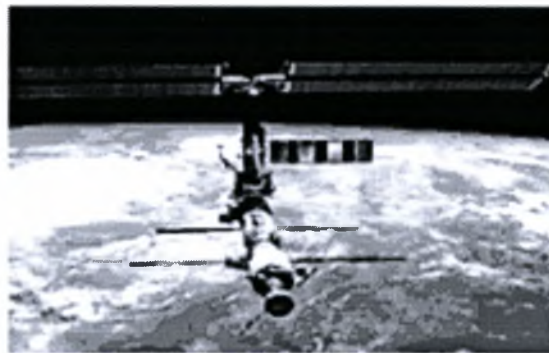
Στην αρχή παρατίθεται μια μικρή ιστορική αναδρομή που αφορά στην εξέλιξη των κυψελίδων καυσίμου. Έπειτα, παρουσιάζεται η αρχή λειτουργίας και η ανάλυση των μορφολογικών και λειτουργικών τους χαρακτηριστικών. Κατόπιν, υπάρχει ανάλυση των νόμων της θερμοδυναμικής που διέπουν την λειτουργία των κελιών καυσίμου και γίνεται αναφορά στους διάφορους τύπους τους. Τέλος, περιγράφονται τα πεδία εφαρμογών τους και των πρόσφατων εξελίξεων ως προς την εμπορευματοποίησή τους.

2.2 Ιστορική αναδρομή

Η κυψελίδα καυσίμου είναι μια ηλεκτροχημική συσκευή απ' ευθείας μετατροπής της χημικής ενέργειας του καυσίμου σε ηλεκτρική και θερμότητα χωρίς την παρουσία θαλάμου καύσης. Αν το καύσιμο που χρησιμοποιείται είναι το υδρογόνο (H_2) το μόνο προϊόν της αντίδρασης είναι το νερό. Επίσης, λόγω του γεγονότος ότι οι κυψελίδες καυσίμου δεν περιλαμβάνουν κινητά μέρη και μηχανισμούς, λειτουργούν αθόρυβα και έχουν αρκετά υψηλή απόδοση [14]. Η ανάπτυξη των κυψελίδων καυσίμου καθυστέρησε, εξαιτίας του γεγονότος ότι η τεχνολογία τους απαιτούσε πολύ εξιδανικευμένα υλικά (π.χ. στερεούς ηλεκτρολύτες, ηλεκτρόδια-καταλύτες υψηλής απόδοσης, κτλ). Η πρόοδος όμως των υλικών οδήγησε σε ραγδαία ανάπτυξη των κελιών καυσίμου σε συνδυασμό με τα βασικότερα ιστορικά συμβάντα στον τομέα της μετατροπής και εκμετάλλευσης ενέργειας.

Το 1800, οι βρετανοί William Nicholson και Anthony Carlisle περιέγραψαν τη διεργασία της ηλεκτρόλυσης του νερού, κατά την οποία με χρήση ηλεκτρικού ρεύματος είναι δυνατή η διάσπαση του νερού στα συστατικά του, υδρογόνο και οξυγόνο. Η ηλεκτροχημική αντίδραση που πραγματοποιείται στην κυψελίδα καυσίμου πρώτα επιτεύχθηκε το 1838 από τον Prof. Christian Friedrich Schönbein και η συσκευή κυψελίδα καυσίμου εφευρέθηκε το 1842 από τον Sir William Robert Grove, που αποκαλείται και 'πατέρας' των κυψελίδων καυσίμου. Ο Grove προχώρησε παρατηρώντας ότι είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί η αντίστροφη διεργασία, δηλαδή συνδυάζοντας τα δύο αέρια προϊόντα της ηλεκτρόλυσης, υδρογόνο και οξυγόνο ώστε να παραχθεί ηλεκτρικό ρεύμα και νερό κατασκευάζοντας ένα κελί καυσίμου με ηλεκτρόδια λευκόχρυσου και ηλεκτρολύτη διάλυμα θεικού οξέως. Αυτή ήταν η πρώτη κυψελίδα καυσίμου, η οποία είχε το μειονέκτημα ότι το παραγόμενο ηλεκτρικό ρεύμα ήταν πολύ λίγο για τις πρακτικές εφαρμογές. Την ίδια εποχή ο Prof. Christian Friedrich Schönbein πραγματοποίησε σειρά πειραμάτων ίδια ακριβώς με αυτά του Grove θέλοντας να αποδείξει πως το παραγόμενο ρεύμα δεν ήταν αποτέλεσμα μόνο της επαφής υδρογόνου-οξυγόνου, αλλά αποτέλεσμα μιας χημικής αντίδρασης. Το 1839 δημοσίευσε τα συμπεράσματα της έρευνας του αποδεικνύοντας ότι η ένωση μεταξύ υδρογόνου και οξυγόνου πραγματοποιούταν λόγω της ύπαρξης των ηλεκτροδίων λευκόχρυσου, που ήταν γνωστός καταλύτης για την παραπάνω αντίδραση. Επίσης, υποστήριξε ότι με τη χρήση ηλεκτροδίων από χρυσό ή άργυρο, δεν υπήρξε παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Στο τέλος του περασμένου αιώνα η απόδοση της παραγωγής ενέργειας με ατμομηχανές ήταν μόλις στο 10%, ενώ την ίδια εποχή

αναπτύσσονταν με έντονο ρυθμό οι μηχανές εσωτερικής καύσης και οι τουρμπίνες. Από την άλλη πλευρά, οι κυψελίδες καυσίμου έδειχναν ακόμη πιο υποσχόμενα. Παρόλα αυτά και για τους λόγους που αναφέρθηκαν προηγουμένως ο ρυθμός εξέλιξης των δύο τεχνολογιών ήταν έντονα δυσανάλογος. Το πρώτο άλμα στην ανάπτυξη των κυψελίδων καυσίμου έλαβε μέρος το 1950 όταν η NASA πραγματοποίησε το πρόγραμμά της σχετικά με τις κυψελίδες καυσίμου. Η ευρεία χρήση τους σε διαστημικά προγράμματα οφειλόταν στο μικρό τους βάρος και στο μεγαλύτερο χρόνο λειτουργίας τους. Χρησιμοποιήθηκαν τόσο στα προγράμματα Apollo, Gemini όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.2.1 και στις πτήσεις του Voyager. Σήμερα, χρησιμοποιούνται ευρέως σε όλες τις διαστημικές πτήσεις.



Σχήμα 2.2.1: Εφαρμογή της κυψελίδας PEMFC στις διαστημικές πτήσεις του Gemini.

Η εμπορική δύναμη των κελιών καυσίμου αναγνωρίστηκε από τη βιομηχανία μόλις στα τέλη της δεκαετίας του '60, λόγω της ελλιπούς τεχνογνωσίας αλλά και του υψηλού κόστους επένδυσης σε σχέση με τις υπάρχουσες ενεργειακές τεχνολογίες. Η πρώτη σοβαρή προσπάθεια για την ανάπτυξη κελιών εμπορικής εφαρμογής συσχετίζεται με το πρόγραμμα TARGET (Team to Advance Research on Gas Energy Transformation) στα τέλη της δεκαετίας του 1970. Κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1970 αρχίζουν ουσιαστικές χορηγήσεις για την ανάπτυξη των κυψελίδων καυσίμου και έτσι το 1976 αναπτύχθηκε μια πιλοτική μονάδα με απόδοση ισχύος 1MW.

Η επικέντρωση της τεχνολογίας στην ανάπτυξη της συγκεκριμένης τεχνολογίας για τη χρήση στις μεταφορές είναι πολύ πρόσφατη. Μεγάλες αυτοκινητοβιομηχανίες με πρωτοπόρες τις Chrysler, Ford, General Motors και Toyota έχουν ρίξει το ερευνητικό τους ενδιαφέρον στον τομέα αυτό και ήδη έχουν υπάρξει σημαντικά αποτελέσματα. Μια τέτοια προοπτική πλεονεκτεί σε σύγκριση με την κίνηση των αυτοκινήτων με μηχανές εσωτερικής καύσης, εφόσον θα λυθούν αποτελεσματικά προβλήματα που σχετίζονται με την παραγωγή θορύβου και δονήσεων, την εκπομπή ρύπων αρκετά πιο κάτω από τα σημερινά επιτρεπτά

όρια, εκτός του ότι η νέα αυτή τεχνολογία συνοδεύεται με μία αύξηση της τάξεως του 20% όσον αφορά την απόδοση.

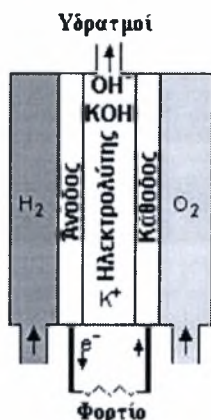
Η δεκαετία του 1990 αποτελεί τη δεκαετία της ταχείας ανάπτυξης των κυψελίδων καυσίμου και τα επόμενα χρόνια αναμένεται η έντονη βιομηχανοποίηση και εμπορευματοποίηση αυτών. Χαρακτηριστικά παραδείγματα της νέας τάσης είναι πως κάποιοι τύποι κυψελίδων καυσίμου, όπως οι κυψελίδες φωσφορικού οξέως έχουν ήδη εισέλθει σε εμπορική παραγωγή από το 1991 και λειτουργούν περίπου 130 μονάδες από αυτά. Επιπρόσθετα οι κυψελίδες καυσίμου μεμβρανών ανταλλαγής πρωτονίων έχουν ήδη παρουσιαστεί από εταιρείες σαν η κινητήρια δύναμη αυτοκινήτων και λεωφορείων. Για να κατανοηθούν περισσότερο τα προαναφερθέντα, αλλά και η τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου, θα γίνει παρακάτω μια περιγραφή της λειτουργίας, αλλά και των ειδών τους καθώς και μια ανάλυση του σημερινού επιπέδου εξέλιξής τους.

Οι κυψελίδες καυσίμου σήμερα παρουσιάζουν μια αυξητική τάση ως προς τη διαθεσιμότητά τους διεθνώς, καθώς η πρόοδος σχετικά με τη μείωση του κόστους και τη συνεχή βελτίωσή τους είναι ιδιαίτερα σημαντική.

2.3 Αρχή Λειτουργίας Κυψελίδων Καυσίμου

Η λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου παρομοιάζεται με αυτή της μπαταρίας. Μια μπαταρία αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια τα οποία χωρίζονται μεταξύ τους από έναν ηλεκτρολύτη. Τουλάχιστον ένα από τα ηλεκτρόδια είναι κατασκευασμένο από στερεό μέταλλο. Αυτό το μέταλλο μετατρέπεται σε ένα άλλο χημικό συστατικό κατά τη διάρκεια παραγωγής ηλεκτρισμού από την μπαταρία. Η ενέργεια που μπορεί να παράγει μία μπαταρία είναι συγκεκριμένη και εξαρτάται από το ποσό του στερεού μετάλλου που μπορεί να μετατραπεί. Στην κυψελίδα καυσίμου το στερεό μέταλλο αντικαθίσταται από ένα ηλεκτρόδιο το οποίο δεν αλλοιώνεται, ενώ υπάρχει συνεχώς καύσιμο που την τροφοδοτεί. Το καύσιμο αυτό αντιδρά με οξειδωτικό μέσο, όπως το οξυγόνο από το άλλο ηλεκτρόδιο. Η κυψελίδα καυσίμου μπορεί να παράγει ηλεκτρικό ρεύμα όσο τροφοδοτείται με καύσιμο ενώ υπάρχει παράλληλα παρουσία οξειδωτικού μέσου. Η κυψελίδα καυσίμου αλκαλικού ηλεκτρολύτη που παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.3.1 είναι ένας από τους παλαιότερους και απλούστερους τύπους κυψελίδων καυσίμου, που χρησιμοποιήθηκε σε πολλές διαστημικές

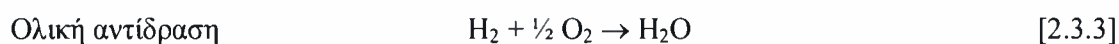
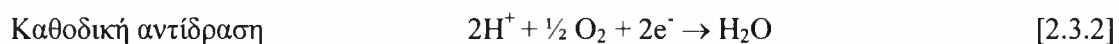
αποστολές για χρόνια. Ως καύσιμο της κυψελίδας χρησιμοποιήθηκε το υδρογόνο, ενώ ως οξειδωτικό μέσο το οξυγόνο.



Σχήμα 2.3.1: Απεικόνιση κυψελίδας καυσίμου.

Τα ηλεκτρόδια, στην επιφάνεια των οποίων πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις οξείδωσης του καυσίμου και αναγωγής του οξυγόνου, αποτελούνται από πορώδεις πλάκες άνθρακα επιστρωμένες με καταλύτη, που επιταχύνει τις χημικές αντιδράσεις. Στην άνοδο, το καύσιμο υδρογόνο αντιδρά με τα ιόντα υδροξυλίου προς το σχηματισμό νερού. Από την αντίδραση αυτή ελευθερώνονται ηλεκτρόνια (e^-). Τα ηλεκτρόνια κινούνται από την άνοδο προς την κάθοδο διαμέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος παράγοντας ηλεκτρική ενέργεια. Στην κάθοδο πραγματοποιείται η αντίδραση μεταξύ του οξυγόνου (O_2), των ιόντων H^+ και των ηλεκτρονίων, προς το σχηματισμό νερού και παραγωγή θερμότητας.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής:



Τα κύρια μέρη της κυψελίδας καυσίμου είναι τα δύο ηλεκτρόδια που αποτελούν την άνοδο και την κάθοδο και ο ηλεκτρολύτης που βρίσκεται ανάμεσα τους. Η άνοδος είναι το ηλεκτρόδιο στο οποίο λαμβάνει χώρα η οξείδωση του καυσίμου, ενώ στην κάθοδο πραγματοποιείται η αναγωγή του οξειδωτικού που συνήθως είναι οξυγόνο ή αέρας. Τα δύο ηλεκτρόδια συνδέονται με εξωτερικό κύκλωμα μέσω του οποίου κινούνται τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται κατά την οξείδωση του καυσίμου στην άνοδο. Όπως παρατηρούμε στο Σχήμα 2.3.1 το H_2 τροφοδοτεί την άνοδο, ενώ το οξυγόνο την κάθοδο. Έπειτα αντιδρούν και παράγουν νερό, με ταυτόχρονη έκλυση κάποιου ποσού θερμότητας. Στο κελί

καυσίμου η απλή αυτή χημική αντίδραση παρεμποδίζεται από τον ηλεκτρολύτη που διαχωρίζει το καύσιμο από το οξειδωτικό και ολόκληρη η διαδικασία περιγράφεται από τις εξισώσεις 2.3.1, 2.3.2, 2.3.3

2.4 Απόδοση κυψελίδας καυσίμου

Θερμοδυναμικό συντελεστή (ή βαθμό) απόδοσης μιας κυψελίδας καυσίμου ορίζουμε το ποσοστό της ενέργειας που μπορεί αυτό να αποδώσει ως ηλεκτρική. Δηλαδή την απόδοση της μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική.

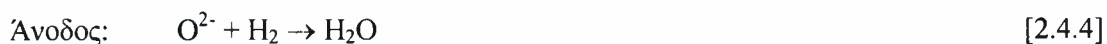
Σε μια χημική αντίδραση, η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ΔG είναι ίση με το ολικό αντιστρεπτό έργο αποδιδόμενο από αυτή. Το έργο αυτό περιλαμβάνει όλα τα είδη έργου (μηχανικό, ηλεκτρικό, μεταβολής όγκου, κ.τ.λ.). Απαλείφοντας το έργο μεταβολής όγκου, $p\Delta V$ (δεν υφίσταται στην προκειμένη περίπτωση), έχουμε:

$$-\Delta G = W_{\text{rev}} \quad [2.4.1]$$

όπου W_{rev} είναι το συνολικό έργο που παράγεται από την αντίδραση:



Η παραπάνω αντίδραση επιτελείται μέσω των ημι-αντιδράσεων :



που συνοδεύονται από τη μετακίνηση ηλεκτρικών φορτίων σε ένα πεδίο δυναμικού V_{rev} , όπου V_{rev} είναι το αντιστρεπτό δυναμικό ή δυναμικό ισορροπίας που αντιστοιχεί στην (εξίσωση 2.4.2), που αναπτύσσει το κελί σε συνθήκες αντιστρεπτότητας), θα έχουμε παραγωγή ηλεκτρικού έργου ίσου με:

$$-W_{\text{el}} = nFV_{\text{rev}} \quad [2.4.5]$$

όπου n το φορτίο του ιόντος (αριθμός μεταφερόμενων e^- ανά κύκλο) και F η σταθερά Faraday.

Εάν θεωρήσουμε ότι αυτό είναι το μόνο έργο που παράγεται από το κελί, θα πρέπει:

$$W_{\text{rev}} = W_{\text{el}} \Rightarrow -\Delta G = nFV_{\text{rev}} \quad [2.4.6]$$

Με άλλα λόγια, η μέγιστη απόδοση του κελιού, για τη μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική, είναι 100%. Για ουσιώδη όμως σύγκριση με τα κλασικά συστήματα μετατροπής ενέργειας, δεν πρέπει να θεωρήσουμε ως βάση το ολικό διαθέσιμο έργο W μιας αντίδρασης.

Ως γνωστόν κατά την επιτέλεση μιας χημικής αντίδρασης μέρος αυτού του έργου καταναλίσκεται για βασικές διεργασίες που σχετίζονται με την τάξη και την αταξία του συστήματος, δηλαδή τη μεταβολή της εντροπίας του. Το έργο αυτό δεν διαθέσιμο. Η μεταβολή στην ενθαλπία ΔH μεταξύ των προϊόντων και αντιδρώντων της αντίδρασης αποτελεί μέτρο του διαθέσιμου έργου της αντίδρασης, εφόσον αυτή η μεταβολή αυτή περιλαμβάνει το έργο που χάνεται για την αύξηση της εντροπίας. Αυτή λοιπόν η ποσότητα θα πρέπει να αποτελέσει και το μέτρο σύγκρισης.

Το ΔH είναι εν γένει μεγαλύτερο του ΔG κατά 10-20% περίπου για τις περισσότερες αντιδράσεις που θα μπορούσαν να επιτελεσθούν σε μια κυψελίδα καυσίμου.

Έτσι, ένας ικανοποιητικός ορισμός της απόδοσης μιας κυψελίδας καυσίμου θα βασίζεται στο ΔH° και θα δίνεται από την σχέση:

$$\varepsilon_{\text{max}} = \Delta G / \Delta H^\circ = nFV_{\text{rev}} / \Delta H^\circ \quad [2.4.7]$$

Όπως θα περιγραφεί παρακάτω, μια κυψελίδα καυσίμου δεν λειτουργεί κάτω από συνθήκες αντιστρεπτότητας, δηλαδή στο V_{rev} . Το πραγματικό δυναμικό λειτουργίας του κελιού, V_{cell} , για λόγους που θα αναφερθούν, είναι συνήθως σημαντικά μικρότερο από το δυναμικό ισορροπίας, V_{rev} . Έτσι, η πραγματική απόδοση του κελιού καυσίμου δίνεται από:

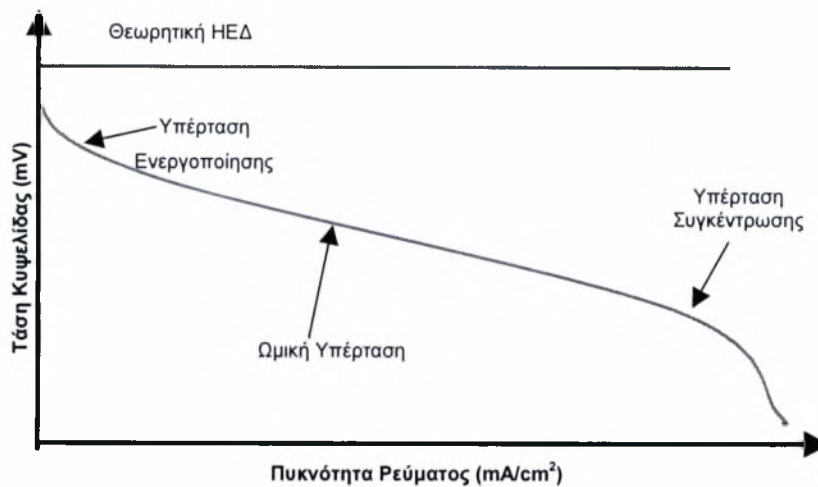
$$\varepsilon_0 = -nFV_{\text{cell}} / \Delta H^\circ = (-nFV_{\text{rev}} / \Delta H^\circ)(V_{\text{cell}} / V_{\text{rev}}) = \varepsilon_{\text{max}} \varepsilon_p \quad [2.4.8]$$

όπου $\varepsilon_p = V_{\text{cell}} / V_{\text{rev}}$ ονομάζεται απόδοση δυναμικού του κελιού.

2.5 Τυπική συμπεριφορά κελιού καυσίμου

Η λειτουργία μιας κυψελίδας καυσίμου αποδίδεται συνήθως στα διαγράμματα “Τάσης-Έντασης” (Σχήμα 2.5.1). Τα διαγράμματα συνήθως συνοδεύονται και από ένα δεύτερο y -άξονα που δείχνει την ισχύ P του κελιού, που προκύπτει από τη σχέση:

$$P = IV_{\text{cell}} = I^2 R_{\text{ex}} \quad [2.5.1]$$



Σχήμα 2.5.1: Τυπικό διάγραμμα τάσης-έντασης κυψελίδας καυσίμου.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 2.5.1 η τάση του κελιού ελαττώνεται συνεχώς από τη μέγιστη τιμή της που αντιστοιχεί στο δυναμικό του κελιού ανοικτού κυκλώματος, καθώς το ρεύμα που διαρρέει το κελί αυξάνεται. Υπάρχουν τρεις παράγοντες στους οποίους αποδίδεται η μείωση της τάσης του κελιού, καθένας από τους οποίους υπερισχύει των άλλων σε διαφορετικές περιοχές τιμών του ρεύματος. Έτσι, σε χαμηλά ρεύματα εμφανίζεται μια εκθετικής μορφής μείωση της τάσης. Συνδέεται με την ευχέρεια που έχουν τα ηλεκτρόδια να επιτελούν αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου (ηλεκτροχημικές αντιδράσεις). Ονομάζεται ως περιοχή Υπέρτασης Ενεργοποίησης. Η πτώση τάσης του κελιού που οφείλεται σε τέτοιους παράγοντες ονομάζεται Υπέρταση Ενεργοποίησης, Φ_{act} .

Σε ενδιάμεσα ρεύματα παρατηρούμε μια γραμμική μείωση της τάσης του κελιού καθώς αυξάνεται το ρεύμα. Είναι η περιοχή της Ωμικής Υπέρτασης, η περιοχή δηλαδή στην οποία η αντίσταση κυρίως του ηλεκτρολύτη στην διέλευση φορτίων αλλά και των ηλεκτροδίων και των επαφών ηλεκτρολύτη-ηλεκτροδίων, στην διέλευση ηλεκτρονίων είναι εκείνη που καθορίζει την μεταβολή στο δυναμικό. Από την κλίση της μπορεί να προσδιοριστεί η εσωτερική ωμική αντίσταση του κελιού (R_{int}). Η πτώση τάσης αυτή που οφείλεται στην ωμική αντίσταση του κελιού ονομάζεται Ωμική Υπέρταση, Φ_{ohm} .

Τέλος σε μεγάλες τιμές πυκνότητας ρεύματος, ο ρυθμός μεταφοράς ιόντων είναι τόσο γρήγορος, με αποτέλεσμα να μην δύναται η αέρια φύση να τροφοδοτήσει επαρκώς τα ηλεκτρόδια με αντιδρώντα. Έχουμε δηλαδή την εμφάνιση φαινομένων αντίστασης στη μεταφορά μάζας που καθορίζουν τη λειτουργία της κυψελίδας. Η περιοχή ονομάζεται Υπέρταση Συγκέντρωσης, Φ_{con} και η πτώση δυναμικού μπορεί να είναι τόσο μεγάλη μέχρι μηδενισμού της τάσης του κελιού.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, το πραγματικό δυναμικό λειτουργίας του κελιού αποκλίνει από το δυναμικό ισορροπίας, V_{rev} , βάση της σχέσης:

$$V_{cell} = V_{rev} - \Phi_{act} - \Phi_{ohm} - \Phi_{con} \quad [2.5.2]$$

Η σχέση αυτή γράφεται ισοδύναμα ως:

$$\Phi = V_{rev} - V_{cell} = \Phi_{act} + \Phi_{ohm} + \Phi_{con} \quad [2.5.3]$$

όπου η διαφορά Φ , του πραγματικού από το αντιστρεπτό δυναμικό του κελιού ονομάζεται υπέρταση κελιού.

Για να μεγιστοποιηθεί η ισχύς σε κάποια δεδομένη ένταση ρεύματος I , αρκεί να ελαχιστοποιηθούν οι παράγοντες που υποβαθμίζουν το δυναμικό από την τιμή ισορροπίας του, που είναι και η μέγιστη δυνατή. Με άλλα λόγια η υπέρταση του κελιού πρέπει να ελαχιστοποιηθεί. Ταυτόχρονα και εφόσον η τιμή της V_{cell} γίνει περίπου ίση με αυτήν της V_{rev} η απόδοση, ϵ_0 , της κυψελίδας θα προσεγγίζει την μέγιστη τιμή ϵ_{max} . Είναι λοιπόν εύλογο ότι όλες οι προσπάθειες της σύγχρονης τεχνολογίας των κυψελίδων καυσίμου επικεντρώνονται στην ανάπτυξη κελιών που θα μπορούν να λειτουργήσουν σε μεγάλα ρεύματα, κρατώντας το δυναμικό τους κοντά στο δυναμικό ισορροπίας V_{rev} . Σε αυτήν την περίπτωση θα επιτευχθεί (i) μεγάλη παραγωγή πυκνότητας ισχύος P , και ταυτόχρονα (ii) υψηλή απόδοση ϵ_0 .

Θα πρέπει επίσης να τονιστεί η σημαντικά διαφορετική συμπεριφορά της πυκνότητας ισχύος, P , και της απόδοσης ϵ_0 : Όσο αυξάνεται το ρεύμα που διαρρέει το κελί (Σχήμα 2.5.1), η πυκνότητα της ισχύος αυξάνεται συνεχώς, εκτός βέβαια αν οι τιμές δυναμικού γίνουν πολύ μικρές, προσεγγίζοντας το μηδέν. Αντίθετα, η αποδοτικότητα του κελιού είναι συνεχώς φθίνουσα, εφόσον είναι γραμμική συνάρτηση της συνεχώς μειούμενης τάσης του κελιού V_{cell} (εξίσωση 2.4.8).

Οι υψηλές τιμές απόδοσης μπορούν να επιτευχθούν ανεξάρτητα από το μέγεθος του κελιού καυσίμου. Αυτό επιτρέπει την κατασκευή κελιών καυσίμου που θα παράγουν ηλεκτρική ενέργεια υψηλής απόδοσης σε μεγάλο εύρος τιμών ισχύος ανάλογα με τις απαιτήσεις μας. Τέτοιες δυνατότητες δεν είναι εφικτές στην περίπτωση των κλασικών συστημάτων παραγωγής ενέργειας.

➤ **Ανάλυση των υπερτάσεων που εμφανίζει ένα κελί καυσίμου**

Η συνολική υπέρταση ή πολωσιμότητα (Φ) που εμφανίζει ένα κελί καυσίμου, είναι το αθροιστικό αποτέλεσμα τριών παραγόντων όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο. Παρακάτω, περιγράφεται εν συντομία ο τρόπος που μπορεί να μας οδηγήσει στην εκτίμηση του κάθε παράγοντα αυτού του αθροίσματος.

Ωμική Υπέρταση (Φ_{ohm}): Μπορεί να μετρηθεί με την τεχνική της διακοπής ρεύματος (Current interruption technique), τη βοήθεια ενός παλμογράφου και είναι ανάλογη του ρεύματος που διαρρέει το κελί. Είναι το αποτέλεσμα της συνολικής ηλεκτρικής αντίστασης που εμφανίζει το κελί εξαιτίας της ωμικής αντίστασης των ηλεκτροδίων (R_{cl}), της αντίστασης στην αγωγή ιόντων (R_i) και των ηλεκτρικών αντιστάσεων που εμφανίζονται στις επαφές ηλεκτροδίων – ηλεκτρολύτη (R_c):

$$\Phi_{ohm} = I \cdot (R_{cl} + R_i + R_c) \quad [2.5.4]$$

Υπέρταση Ενεργοποίησης (Φ_{act}): Είναι το άθροισμα των υπερτάσεων ενεργοποίησης της ανόδου και της καθόδου ως αποτέλεσμα αργών αντιδράσεων μεταφοράς φορτίου που λαμβάνουν μέρος στα ηλεκτρόδια. Η ανοδική ($\Phi_{act,a}$) και καθοδική ($\Phi_{act,c}$) υπέρταση ενεργοποίησης συσχετίζονται με την πυκνότητα ρεύματος (I , A/m²) που διαρρέει το κελί μέσω της εξίσωσης Butler-Volmer:

$$i = i_{0,a} [\exp(\alpha_{a,a} F \Phi_{act,a} / RT) - \exp(-\alpha_{c,a} F \Phi_{act,a} / RT)] \quad [2.5.5]$$

$$i = i_{0,c} [\exp(\alpha_{a,c} F \Phi_{act,c} / RT) - \exp(-\alpha_{c,c} F \Phi_{act,c} / RT)] \quad [2.5.6]$$

όπου $i_{0,a}$ και $i_{0,c}$ είναι οι πυκνότητες ρεύματος ανταλλαγής ανόδου και καθόδου, αντίστοιχα. Οι $\alpha_{a,a}$ και $\alpha_{c,a}$ είναι ο ανοδικός ($i > 0$) και καθοδικός ($i < 0$) συντελεστής μεταφοράς φορτίου της ανόδου, ενώ τα $\alpha_{a,c}$ και $\alpha_{c,c}$ είναι ο ανοδικός ($i > 0$) και καθοδικός ($i < 0$) συντελεστής μεταφοράς φορτίου της καθόδου. Οι ανοδικοί και καθοδικοί συντελεστές μεταφοράς φορτίου α_a και α_c εξαρτώνται από τον μηχανισμό της ηλεκτροχημικής αντίδρασης που συμβαίνει στο ηλεκτρόδιο και παίρνουν τιμές μεταξύ 0 και 2.

Παραπάνω έγινε αναφορά στην πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής που αποτελεί βασική παράμετρο των ηλεκτροδίων. Αυτή η παράμετρος είναι ιδιαίτερης σημασίας, αφού καθορίζει το μέγεθος της υπέρτασης ενεργοποίησης που θα εμφανιστεί στα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου (εξισώσεις 2.5.5 και 2.5.6). Ένας καλός ηλεκτροκαταλύτης θα χαρακτηρίζεται από υψηλή πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής i_0 και σε αυτήν την

περίπτωση θα λέγεται μη-πολώσιμος. Στην αντίθετη περίπτωση αναφερόμαστε σε πολώσιμα ηλεκτρόδια.

Η εξίσωση Butler – Volmer είναι η εξής:

$$i = i_0 [\exp(\alpha_a F \Phi / RT) - \exp(-\alpha_c F \Phi / RT)] \quad [2.5.7]$$

Οι οριακές προσεγγίσεις της εξίσωσης ισχύουν ικανοποιητικά για μεγάλες υπερτάσεις ($|\Phi| > \sim 150 \text{ mV}$) και δίνουν τις γνωστές εξισώσεις Tafel:

$$\Phi = (RT/\alpha_a F) \ln(i/i_0), \text{ για } i > 0 \quad [2.5.8]$$

$$\Phi = (RT/\alpha_c F) \ln(i/i_0), \text{ για } i < 0 \quad [2.5.9]$$

Μέσω αυτών των εξισώσεων μπορεί να υπολογιστεί τόσο η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής όσο και οι συντελεστές μεταφοράς φορτίου. Αυτό πραγματοποιείται φέρνοντας την τετμημένη και βρίσκοντας έτσι την κλίση των ευθειών, στα διαγράμματα Tafel, που απεικονίζουν την μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος που διαρρέει το κελί, συναρτήσει της υπέρτασης στο διάγραμμα $\ln(i) - \text{υπέρταση}$.

Ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς, το οποίο θα βρίσκεται σε σταθερό περιβάλλον και δεν θα διαρρέεται από ρεύμα κατά την διάρκεια των πειραμάτων, είναι απαραίτητο για να μπορούν να διαχωριστούν οι υπερτάσεις που αναπτύσσονται σε κάθε ηλεκτρόδιο (ανοδικό ή καθοδικό) και έτσι να γίνει η σωστή εκτίμηση των παραμέτρων. Όταν το κελί διαρρέεται από ρεύμα έντασης I , μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας (W) και του ηλεκτροδίου μέτρησης (C), τότε το δυναμικό V_{WR} που μετριέται μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας (W) και του ηλεκτροδίου αναφοράς (R) – το ηλεκτρόδιο αναφοράς δεν διαρρέεται από ρεύμα, έχει προφανώς τροποποιηθεί από την τιμή ανοικτού κυκλώματος σε ($I = 0$), V_{WR}^0 , που είχε, κατά: $\Phi_{WR} = V_{WR} - V_{WR}^0$. Κάτω από κάποιες προϋποθέσεις, αποδεικνύεται ότι η υπέρταση Φ_{WR} αντιπροσωπεύει στην ουσία την υπέρταση Φ_W που αναπτύχθηκε στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Υπενθυμίζεται ότι το ηλεκτρόδιο αναφοράς δεν επηρεάζεται από τη ροή κάποιου ρεύματος, ώστε να εμφανίσει υπέρταση. Έτσι, μετρώντας την Φ_W σαν συνάρτηση του I και σχεδιάζοντας το διάγραμμα Tafel, $\ln I$ vs Φ_W , από την κλίση μπορεί να πάρει κανείς, τους συντελεστές μεταφοράς, α_a και α_c , ενώ από την τετμημένη για $\Phi_W = 0$ την τιμή του i_0 .

Υπέρταση Συγκέντρωσης (Φ_{con}): Είναι το άθροισμα των υπερτάσεων που αναπτύσσονται στην άνοδο και την κάθοδο εξαιτίας φαινομένων αντίστασης στην μεταφορά μάζας (αργή μεταφορά μάζας) των αντιδρώντων ειδών προς τα ηλεκτρόδια. Για

ένα κελί καυσίμου που λειτουργεί με H_2 ως καύσιμο, αυτή η υπέρταση μπορεί να υπολογιστεί από την σχέση:

$$\Phi_{\text{con}} = (-RT/4F) [\ln(1-i/i_{L,c}) + 2\ln(1-i/i_{L,a})] \quad [2.5.10]$$

Όπου $i_{L,c}$ και $i_{L,a}$ είναι η καθοδική και ανοδική πυκνότητα οριακού ρεύματος, αντίστοιχα. Όταν η μεταφορά μάζας στην αέρια φάση γίνει το βραδύ στάδιο της διεργασίας, τότε οι τιμές αυτών των παραμέτρων μπορούν να υπολογιστούν με την χρήση αναλυτικών ή εμπειρικών εξισώσεων που διέπουν τη μεταφορά μάζας. Η υπέρταση συγκέντρωσης μπορεί να ελαχιστοποιηθεί με δύο τρόπους. Πρώτον με κατάλληλο σχεδιασμό του ανοδικού και καθοδικού τμήματος του κελιού που θα αποφεύγει τη δημιουργία αντιστάσεων στη μεταφορά μάζας και δεύτερον με τη χρήση πορωδών ηλεκτροδίων.

2.6 ΤΥΠΟΙ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Αρκετοί τύποι κυψελίδων καυσίμου βρίσκονται σε διαφορετικά στάδια ανάπτυξης. Ο πιο συνήθης διαχωρισμός ανάμεσα στα κελιά καυσίμου γίνεται ανάλογα με τον τύπο του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν. Κατά αυτόν τον τρόπο οι κυψελίδες καυσίμου χωρίζονται ως εξής :

- Κυψελίδες Καυσίμου Πολυμερικής μεμβράνης (PEMFC)
- Αλκαλικές Κυψελίδες Καυσίμου (AFC)
- Κυψελίδες Καυσίμου Φωσφορικού Οξέος (PAFC)
- Κυψελίδες Καυσίμου Τηγμένων Ανθρακικών Αλάτων (MCFC)
- Κυψελίδες Καυσίμου Στερεού Ηλεκτρολύτη (SOFC)

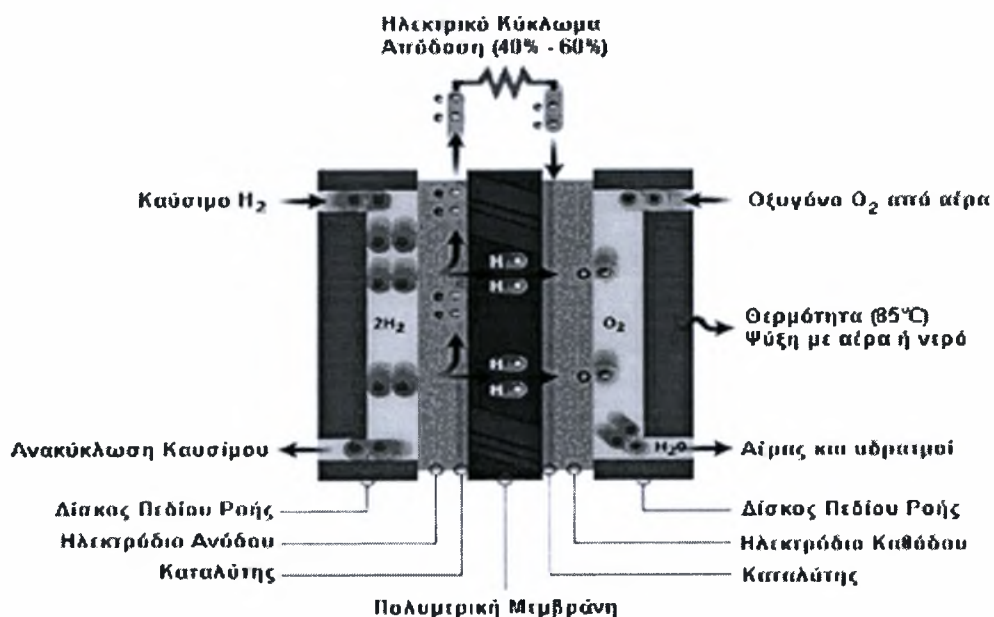
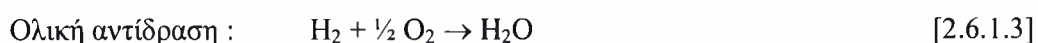
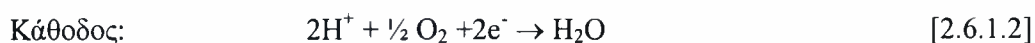
Επιπλέον, η επιλογή του ηλεκτρολύτη καθορίζει τη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου. Η θερμοκρασία λειτουργίας και η διάρκεια ζωής της κυψελίδας καθορίζει τις φυσικοχημικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες των υλικών που χρησιμοποιούνται στα εξαρτήματα της (π.χ. ηλεκτρόδια, ηλεκτρολύτης, συλλέκτης ρεύματος). Οι ενυδατωμένοι ηλεκτρολύτες περιορίζονται σε θερμοκρασίες περίπου 200°C ή και λιγότερο εξαιτίας της υψηλής τάσης ατμών τους και της γρήγορης υποβάθμισής τους στις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας. Η θερμοκρασία λειτουργίας παίζει σημαντικό ρόλο καθορίζοντας το βαθμό επεξεργασίας του καυσίμου που χρειάζεται. Στις κυψελίδες που λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες, το καύσιμο πρέπει να μετατραπεί σε υδρογόνο (H_2)

πριν αυτό τροφοδοτηθεί στην άνοδο του κελιού. Επιπρόσθετα, ο ανοδικός καταλύτης σ' αυτά, που είναι συνήθως πλατίνα, δηλητηριάζεται πολύ εύκολα από την παρουσία μονοξειδίου του άνθρακα CO. Το μονοξείδιο του άνθρακα CO και το μεθάνιο CH₄ μπορούν να αναμορφωθούν σε υδρογόνο ή να οξειδωθούν απευθείας ηλεκτροχημικά.

2.6.1 Κυψελίδες Καυσίμου Πολυμερικής Μεμβράνης (Proton Exchange Membrane, PEMFC)

Στις κυψελίδες καυσίμου αυτού του τύπου, ο ηλεκτρολύτης είναι μια πολυμερική μεμβράνη ανταλλαγής ιόντων, από θειικά πολυμερή η οποία έχει υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα. Αποδίδουν σημαντικές ποσότητες ισχύος με σχετικά χαμηλό κόστος και εξασφαλίζουν μεγάλη διάρκεια ζωής, που ανέρχεται περίπου σε 100.000 ώρες λειτουργίας. Το μόνο υγρό σε αυτό το είδος των κελιών είναι το νερό, οπότε τα πιθανά προβλήματα διάβρωσης ελαχιστοποιούνται. Τυπικά, τα ηλεκτρόδια είναι κατασκευασμένα από πλατίνα σε φορέα άνθρακα και μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο για την άνοδο όσο και για την κάθοδο.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα κελί καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης είναι οι εξής:



Σχήμα 2.6.1.1: Αρχή λειτουργίας ενός PEM.

Η διαχείριση της ροής του νερού στη μεμβράνη είναι πολύ κρίσιμη παράμετρος για την ορθή λειτουργία του κελιού. Το νερό που φθάνει στη μεμβράνη δεν πρέπει να εξατμίζεται γρηγορότερα από ότι παράγεται, γιατί η μεμβράνη πρέπει να ενυδατώνεται συνεχώς για να μη χάσει την ιοντική της αγωγιμότητα. Οι κυψελίδες αυτές λειτουργούν σε θερμοκρασίες ως 100°C, κυρίως όμως η λειτουργία τους περιορίζεται μεταξύ των 60°C και των 80°C λόγω των περιορισμών που θέτει το πολυμερές. Εξαιτίας των προβλημάτων που παρουσιάζονται με το ισοζύγιο του νερού, το καύσιμο που τροφοδοτείται πρέπει να είναι πλούσιο σε υδρογόνο (H₂) με μηδαμινές εκπομπές CO ώστε να αποφευχθεί η δηλητηρίαση του καταλύτη. Εκτεταμένη προεπεξεργασία του καυσίμου χρειάζεται σε άλλα καύσιμα όχι τόσο πλούσια σε H₂, καθώς η άνοδος εύκολα δηλητηριάζεται, έστω και με μικρά ίχνη παρουσίας CO ή θεικών ενώσεων.

Οι κυψελίδες καυσίμου με πολυμερική μεμβράνη χρησιμοποιούνται σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών, κυρίως για την παραγωγή ισχύος στα αυτοκίνητα που χρησιμοποιούν κυψελίδες καυσίμου (FCVs). Συνεπώς, το υψηλό ενδιαφέρον για αυτού του είδους την τεχνολογία επέφερε επενδύσεις που αφορούσαν το συγκεκριμένο γνωστικό αντικείμενο, υποβαθμίζοντας όλους τους άλλους τύπους κυψελίδων καυσίμου. Παρόλο που υπήρξε σημαντική ανάπτυξη στα PEMFC όσον αφορά μη κινητές εφαρμογές, πρόσφατα το ενδιαφέρον της έρευνας έχει στραφεί και σε φορητές συσκευές.

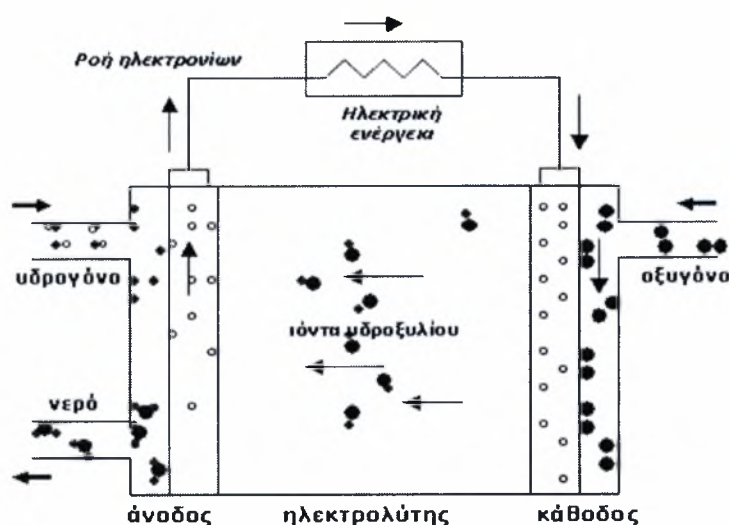
ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ: Τα κελιά καυσίμου με πολυμερική μεμβράνη έχουν στερεό ηλεκτρολύτη ο οποίος αποδίδει ικανοποιητική αντίσταση στην διαπερατότητα (crossover) του καυσίμου. Η χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας των συγκεκριμένων κελιών επιτρέπει την γρήγορη εκκίνηση τους και με την απουσία διαβρωτικών συνιστωσών δεν απαιτείται ιδιαίτερος προβληματισμός σχετικά με τα υλικά κατασκευής του κελιού. Σύμφωνα με δοκιμές που έγιναν, τα PEMFC μπορούν να αποδώσουν υψηλές πυκνότητες ισχύος που φθάνουν ως τα 2kW/l και 2W/cm². Τα PEMFC έχουν μεγαλύτερη απόδοση όταν χρησιμοποιούν υδρογόνο ως καύσιμο.

ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ: Οι χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας τους και το μικρό εύρος διακύμανσης της θερμοκρασίας καθιστά δύσκολη τη διαχείριση της θερμότητας ειδικότερα σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος, όπου μεγάλα ποσά θερμότητας εκλύονται χωρίς να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως βάση ενός άλλου κύκλου. Η διαχείριση του νερού είναι επίσης ένας σημαντικός παράγοντας στο σχεδιασμό ενός PEMFC, καθώς πρέπει να διασφαλιστεί η επαρκής ενυδάτωση της πολυμερικής μεμβράνης, όπως και η

αποφυγή μεγάλων ποσοτήτων νερού σε αυτή. Επιπρόσθετα, τα PEMFC είναι πολύ ευάλωτα λόγω του ότι ο καταλύτης μπορεί να δηλητηριαστεί ακόμα και από ίχνη CO, αμμωνίας και άλλων ουσιών που προκαλούν μόλυνση. Τα μειονεκτήματα μπορούν, όμως να αντιμετωπιστούν ως ένα βαθμό, μειώνοντας την πυκνότητα του ρεύματος λειτουργίας και αυξάνοντας το φορτίο του ηλεκτροκαταλύτη. Οι δύο πιθανές αυτές αλλαγές όμως επιφέρουν αύξηση στο κόστος του συστήματος. Τέλος, για τα κελιά καυσίμου με πολυμερική μεμβράνη που χρησιμοποιούν το υδρογόνο ως καύσιμο η ανάγκη για την ανάπτυξη της κατάλληλης υποδομής που αφορά την αποθήκευση του υδρογόνου κυρίως αποτελεί ένα εμπόδιο στην ταχεία εξάπλωσή τους στην αγορά.

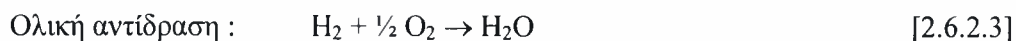
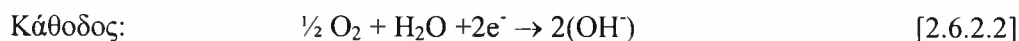
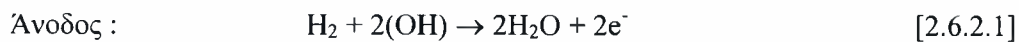
2.6.2 Αλκαλικές Κυψελίδες Καυσίμου (Alkaline Fuel Cell, AFC)

Στις αλκαλικές κυψελίδες καυσίμου, ο ηλεκτρολύτης είναι πυκνό διάλυμα (80 % κ.β.) KOH όταν αυτές λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες (~250°C), ή λιγότερο πυκνό διάλυμα (35% κ.β. ως 50% κ.β.) KOH σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (~120°C) λειτουργίας. Ο ηλεκτρολύτης συγκρατείται σε ένα καλούπι (συνήθως από άσβεστο) και ένα μεγάλο πλήθος ηλεκτροκαταλυτών μπορεί να χρησιμοποιηθεί (π.χ. Ni, Ag, οξείδια μετάλλου). Το μονοξείδιο του άνθρακα CO αποτελεί δηλητήριο για τον καταλύτη, καθώς και το διοξείδιο του άνθρακα CO₂ το οποίο αντιδρά με το KOH προς το σχηματισμό K₂CO₃ καθιστώντας τον έτσι ανενεργό. Έστω και μικρές ποσότητες CO₂ στον αέρα πρέπει να θεωρούνται ως πιθανές αιτίες για τη δηλητηρίαση του καταλύτη σε ένα αλκαλικό κελί καυσίμου. Γενικά, το υδρογόνο θεωρείται ως το τέλει καύσιμο για τροφοδοσία σε ένα τέτοιο κελί καυσίμου.



Σχήμα 2.6.2.1: Αρχή λειτουργίας ενός AFC.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα αλκαλικό κελί είναι οι εξής:



Το αλκαλικό κελί καυσίμου (AFC) ήταν ένα από τα πρώτα σύγχρονα κελιά καυσίμου που αναπτύχθηκαν από τις αρχές του 1960. Οι εφαρμογές τους την περίοδο εκείνη ήταν να παράγουν ηλεκτρική ενέργεια για το διαστημικό όχημα Apollo. Οι αλκαλικές κυψελίδες καυσίμου έτυχαν ευρείας εφαρμογής σε διαστημικές εφαρμογές, αλλά οι εγχώριες εφαρμογές τους περιορίστηκαν λόγω της ευαισθησίας που παρουσιάζουν στο CO₂. Μέχρι σήμερα τόσο στην Ευρώπη όσο και στην Αμερική χρησιμοποιούνται για κινητά κλειστά συστήματα (αντιστρεπτά κελιά καυσίμου).

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ: Το εξαιρετικό χαρακτηριστικό που έχουν τα αλκαλικά κελιά καυσίμου είναι η άριστη απόδοσή τους στο υδρογόνο (H₂) και στο οξυγόνο (O₂) σε σύγκριση με άλλες κατηγορίες κυψελίδων καυσίμου λόγω χαμηλής κινητικής αναγωγής του O₂ στο ηλεκτρόδιο της καθόδου και της ευελιξίας που παρουσιάζουν στη χρήση πολλών ειδών ηλεκτροκαταλυτών.

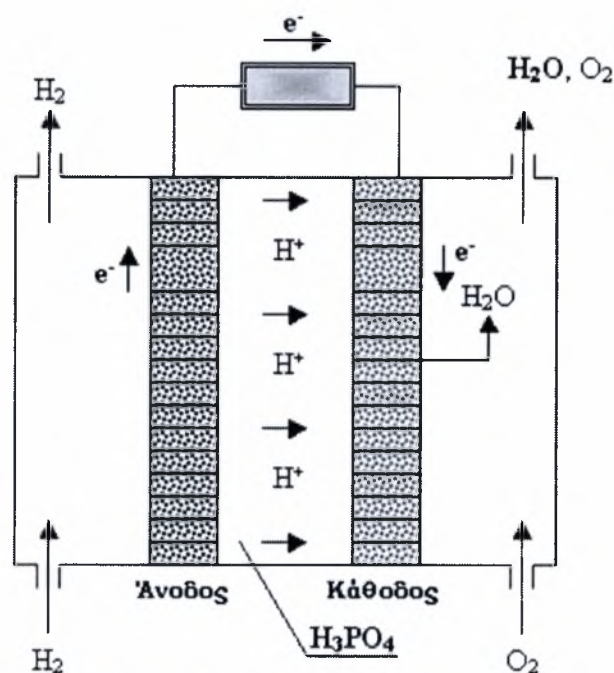
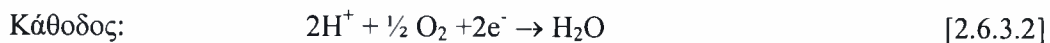
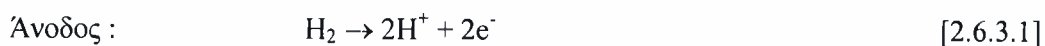
ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ: Η ευαισθησία του ηλεκτρολύτη στην παρουσία του CO₂ απαιτεί την χρήση καθαρού H₂ ως καυσίμου τροφοδοσίας. Συνεπώς, η χρήση ενός αναμορφωτή απαιτεί την ύπαρξη ενός αφαιρούμενου συστήματος υψηλής απόδοσης σε CO και CO₂. Επιπλέον, αν χρησιμοποιείται αέρας στην κάθοδο ως οξειδωτικό, πρέπει το CO₂ που περιέχεται σε αυτόν να απομακρυνθεί. Παρόλο που κάτι τέτοιο δεν αποτελεί σημείο δυσκολίας για την επιλογή των κατάλληλων υλικών για την κατασκευή τους έχει σημαντική επίπτωση στο συνολικό κόστος του συστήματος.

2.6.3 Κυψελίδα Καυσίμου Φωσφορικού Οξέος (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC)

Ο ηλεκτρολύτης στις κυψελίδες καυσίμου φωσφορικού οξέος είναι πυκνό υδατικό διάλυμα φωσφορικού οξέως. Η θερμοκρασία λειτουργίας τους είναι περίπου 150°C ως 220°C. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες το φωσφορικό οξύ δεν είναι καλός αγωγός ιόντων, ενώ το CO δηλητηριάζει τον ηλεκτροκαταλύτη στην άνοδο πολύ γρήγορα. Η σχετική χημική σταθερότητα που παρουσιάζει το φωσφορικό οξύ είναι υψηλή σε σχέση με άλλα κοινά οξέα και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τα PAFC να μπορούν να λειτουργούν στη

μέγιστη θερμοκρασία που μπορεί να λειτουργήσει ένα οξύ (100°C ως 220°C). Επιπλέον, η χρήση πολύ πυκνού διαλύματος φωσφορικού οξέος (100%) ελαχιστοποιεί την τάση ατμών του νερού και έχει ως αποτέλεσμα να καθίσταται η διαχείριση του νερού σχετικά εύκολη. Το καλούπι που χρησιμοποιείται για να συγκρατείται το φωσφορικό οξύ είναι καρβίδιο του πυριτίου και ο ηλεκτρολύτης σε άνοδο και κάθοδο είναι πλατίνα.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα ηλεκτροχημικό κελί καυσίμου φωσφορικού οξέος είναι οι ακόλουθες :



Σχήμα 2.6.3.1: Αρχή λειτουργίας ενός PAFC.

Τα PAFCs χρησιμοποιούνται κυρίως για σταθερές εφαρμογές. Αποτελούν τα πρώτα ηλεκτροχημικά κελιά με εμπορικό ενδιαφέρον που εμφανίστηκε στην διεθνή αγορά τη δεκαετία του 1970, συμβάλλοντας στην εξέλιξη της τεχνολογίας. Χρησιμοποιούνται επίσης σε ακίνητες (κτιριακές εγκαταστάσεις, νοσοκομεία, ξενοδοχεία, βιομηχανίες) και κινητές (αυτοκίνητα, λεωφορεία) μονάδες. Τόσο στην Ιαπωνία όσο και στην Αμερική παράγονται εκατοντάδες συστήματα αλκαλικών κελιών καυσίμου που χρησιμοποιούνται σε δοκιμαστικά τεστ. Η ανάπτυξή τους έχει μειωθεί σε σχέση με τα προηγούμενα χρόνια σε

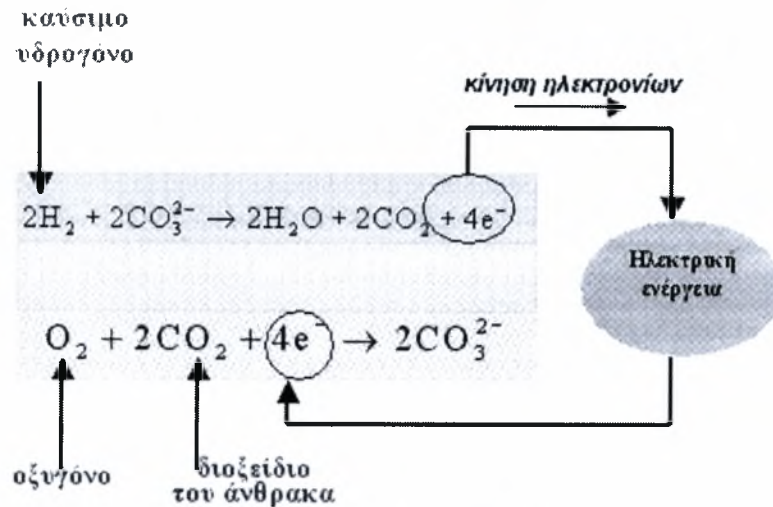
σύγκριση με τις κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης που έχουν χαμηλότερο κόστος.

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ: Τα PAFCs είναι λιγότερο ευαίσθητα στην παρουσία του CO από ότι τα PEMFCs και τα AFCs. Μπορούν να αντεπεξέλθουν στην παρουσία ενός μικρού ποσοστού CO περίπου 1%. Οι θερμοκρασίες λειτουργίας είναι ακόμη χαμηλές οπότε χρησιμοποιούνται κοινά υλικά για την κατασκευή τους. Η θερμοκρασία λειτουργίας επιτρέπει ελαστικότητα κατά το σχεδιασμό ενός τέτοιου κελιού για τη διαχείριση της θερμότητας. Τα PAFCs έχουν απόδοση που κυμαίνεται μεταξύ του 37% με 42% που είναι ένα ποσοστό ικανοποιητικό συγκρινόμενο με την αποδοτικότητα των PEMFCs. Επιπρόσθετα, η θερμότητα που εκλύεται μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολλές δραστηριότητες συμπαραγωγής στη βιομηχανία.

ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ: Η οξείδωση του O₂ στην κάθοδο είναι πιο αργή από στα AFCs και απαιτεί την ύπαρξη Pt ως καταλύτη. Παρόλο που είναι λιγότερο σύνθετο από το PEMFC εξακολουθεί να απαιτεί την επεξεργασία του καυσίμου που τροφοδοτείται. Τέλος το υψηλό πορώδες του φωσφορικού οξέος απαιτεί την χρήση ακριβών υλικών για την κατασκευή της συστοιχίας.

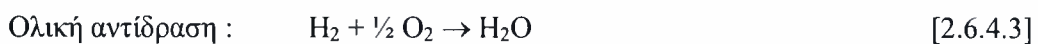
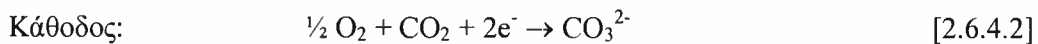
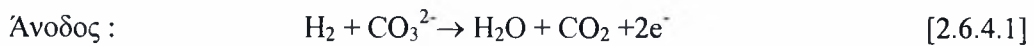
2.6.4 Κυψελίδα Καυσίμου Τηγμένων Ανθρακικών Αλάτων (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)

Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται σε τέτοιου είδους κελιά καυσίμου αποτελείται από ένα ευτηκτικό μίγμα Li₂CO₃ και K₂CO₃, 68% και 32% κ.β. αντίστοιχα, που συγκρατείται πάνω σ' ένα πορώδες στρώμα LiAlO₂. Η θερμοκρασία λειτουργίας τους είναι ιδιαίτερα υψηλή, περίπου 650°C, οπότε δεν απαιτείται η χρήση καταλυτών υψηλού κόστους. Έτσι στην άνοδο χρησιμοποιείται Ni και στην κάθοδο οξείδιο του νικελίου NiO, που έχουν επαρκή καταλυτική δράση για το συγκεκριμένο θερμοκρασιακό εύρος. Για τον λόγο αυτό, η χρήση απλών υδρογονανθράκων καθίσταται εφικτή αφού είναι δυνατή η αναμόρφωση τους εσωτερικά στο κελί.



Σχήμα 2.6.4.1: Αρχή λειτουργίας ενός MCFC.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε μια κυψελίδα καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων είναι οι ακόλουθες :



Λόγω του μεγάλου μεγέθους, του βάρους και του μεγάλου χρόνου εκκίνησης, η ανάπτυξη αυτών των κελιών έχει περιοριστεί σε σταθερές μονάδες παραγωγής ενέργειας, ενώ χρησιμοποιούνται επίσης σε πλοία και υποβρύχια όπου τα χαρακτηριστικά αυτά δεν έχουν μεγάλη επίπτωση. Παρόλο που την τελευταία δεκαετία έχει σημειωθεί κάμψη στην ανάπτυξή τους, τα MCFC έχουν ήδη εφαρμοστεί σε πολλές πιλοτικές μονάδες, περισσότερο από κάθε άλλο τύπο κυψελίδων καυσίμου.

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ: Η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας των MCFC (περίπου 650°C) έχει ως αποτέλεσμα το ότι δεν απαιτείται χρήση ακριβών ηλεκτροκαταλυτών, αφού το νικέλιο παρέχει επαρκή καταλυτική δράση. Επίσης, δεν υπάρχουν περιορισμοί και ως προς τα καύσιμα αφού είτε το CO είτε άλλοι υδρογονάνθρακες μετατρέπονται σε υδρογόνο εσωτερικά μέσα στο κελί, απλοποιώντας τη λειτουργία του συστήματος και επιτρέποντας υψηλές αποδόσεις που φθάνουν το 40%-50%. Επιπλέον, η απορριπτόμενη θερμότητα που βρίσκεται σε υψηλή θερμοκρασία επιτρέπει τη χρήση ενός ανώτερου κύκλου αυξάνοντας την απόδοση του συστήματος στο 50%-60%.

ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ: Οι μελετητές τέτοιων κελιών πρέπει να αντιμετωπίσουν το πρόβλημα του υψηλού κόστους των υλικών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή τους. Τα υλικά πρέπει να έχουν υψηλή αντοχή στη διαβρωτική φύση του ηλεκτρολύτη, αλλά και αντοχή στην υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας, η οποία αντιδρά αρνητικά στη μηχανική αντοχή του κελιού και κατά συνέπεια στο χρόνο ζωής του.

2.7 Διαχωρισμός των κελιών καυσίμου ανάλογα με τον τύπο του καυσίμου τροφοδοσίας.

Εκτός από τον διαχωρισμό των κελιών με βάση τον καταλύτη που χρησιμοποιούν διαχωρίζονται και ανάλογα με τον τύπο του καυσίμου που τροφοδοτούνται. Έτσι έχουμε τα κελιά καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία αλκοόλης (DAFC) και τα κελιά καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία άνθρακα (DCFC).

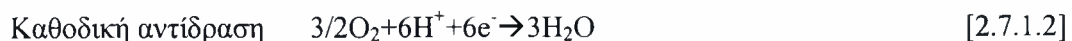
2.7.1 Κυψελίδες Καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία αλκοόλης (DAFC)

Οι κυψελίδες καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία αλκοόλης (συνήθως μεθανόλης ή αιθανόλης) χρησιμοποιούν απευθείας ως καύσιμο την αλκοόλη χωρίς να χρειάζεται να γίνει αναμόρφωσή της. Χαρακτηριστικές εφαρμογές αυτού του τύπου των κελιών είναι όλες οι φορητές συσκευές.

2.7.1.1 Κυψελίδες Καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία μεθανόλης (DMFC)

Σημαντική πρόοδος έχει αναπτυχθεί στο ερευνητικό πεδίο των στοιχείων καυσίμου που τροφοδοτούνται απευθείας με μεθανόλη, γεγονός που μπορεί να πιστοποιηθεί κάνοντας μια σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση.

Συγκεκριμένα, έχει παρατηρηθεί ότι η αντίδραση ηλεκτροοξειδωσης της μεθανόλης σαν καύσιμο στα DMFC έχει ρυθμό τρεις με τέσσερις τάξεις μεγέθους μικρότερο από τον αντίστοιχο του υδρογόνου, ακόμα και σε μεγάλο φορτίο καταλύτη. Γενικά, η ηλεκτροοξειδωση της μεθανόλης είναι αργή διαδικασία και χαρακτηρίζεται από τη μεταφορά έξι ηλεκτρονίων στο ηλεκτρόδιο για την πλήρη οξείδωσή της προς CO₂. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στα ηλεκτρόδια του κελιού είναι:



Κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση του καυσίμου πραγματοποιούνται διάφορες ενδιάμεσες αντιδράσεις, μερικές από τις οποίες είναι αντιστρεπτές και προκαλούν την προσρόφηση στοιχείων, όπως το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), στην επιφάνεια του καταλύτη και έχουν σαν αποτέλεσμα την δηλητηρίαση του [8].

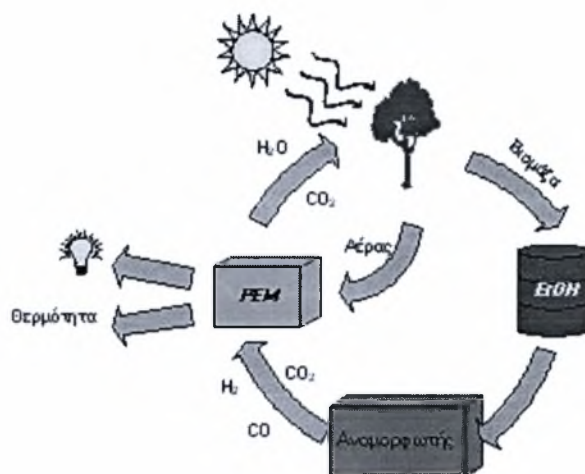
Οι μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί για την ανάπτυξη κατάλληλων ηλεκτροκαταλυτών, υποδεικνύουν το λευκόχρυσο υποστηριζόμενο σε άνθρακα (Pt/C), σαν το βέλτιστο καταλύτη καθόδου και τον συνδυασμό του με κράματα μετάπτωσης (PtM/C) για την άνοδο του κελιού. Βασικό πλεονέκτημα του Pt αποτελεί η ανθεκτικότητά του στην παρουσία CO που ακόμα και σε μικρές ποσότητες (50-100 ppm) μπορεί να προκαλέσει τη δηλητηρίασή του καταλύτη. Τα μέταλλα μετάπτωσης σε κράματα του Pt δρουν σαν «προωθητές» και χρησιμοποιούνται για τη βελτίωση της ηλεκτροκαταλυτικής συμπεριφοράς των ηλεκτροδίων ελαχιστοποιώντας την πιθανότητα πραγματοποίησης της αντίδρασης δηλητηρίασης [9,10].

Τα βασικά προβλήματα που αντιμετωπίζουν οι κυψελίδες καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία μεθανόλης είναι: α) ότι η ανοδική αντίδραση γίνεται αρκετά αργά λόγω των αργών κινητικών, ιδιαίτερα σε χαμηλές θερμοκρασίες καθιστώντας έτσι επιτακτική ανάγκη την εύρεση κατάλληλων καταλυτών ώστε η κυψελίδα να λειτουργεί σε υψηλές θερμοκρασίες. β) Η αναγωγή του οξυγόνου, δηλαδή η καθοδική αντίδραση είναι επίσης αρκετά αργή. γ) Το γεγονός ότι η μεθανόλη μπορεί να μεταφερθεί διαμέσου της πολυμερικής μεμβράνης από την άνοδο στην κάθοδο το οποίο οδηγεί στη μη εξολοκλήρου αξιοποίηση του καυσίμου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μειωμένη απόδοση της κυψελίδας καυσίμου.

2.7.1.2 Κυψελίδες Καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης (DEFC)

Η αιθανόλη μπορεί να παραχθεί από τη βιομάζα μέσω βιομηχανικών διεργασιών και αποτελεί το πιο ασφαλές και ένα από τα πιο πλούσια ενεργειακά καύσιμα. Αυτός είναι ο λόγος που επιδρά θετικά στη χρησιμοποίηση της αιθανόλης σε συστήματα που περιέχουν κυψελίδες καυσίμου και λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες όπως τα κελιά καυσίμου με πολυμερική μεμβράνη. Ειδικότερα, η αιθανόλη έχει παρόμοια αποτελεσματικότητα με σε σχέση με άλλους τύπους καυσίμων αλλά έχει και το πλεονέκτημα ότι είναι ανανεώσιμη πηγή. Παράγεται με δύο τρόπους, την υδρόλυση της βιομάζας και τη ζύμωση μια διαδικασία σχετικά απλή και με χαμηλό κόστος. Επιπλέον, η αιθανόλη μπορεί να υποβληθεί σε ένα πλήρη κύκλο και μπορεί να παραχθεί μέσα από διαδικασίες καύσης της

μαζί με άλλα προϊόντα. Μπορεί όμως να ισχύει και το αντίστροφο ακολουθώντας τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης. Το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) ως προϊόν καταναλώνεται από τα φυτά για την ανάπτυξή τους μέσω της διαδικασίας της φωτοσύνθεσης δημιουργώντας κατά αυτό τον τρόπο ένα κλειστό κύκλο του άνθρακα.



Σχήμα 2.7.1.2: Ο κύκλος ζωής της αιθανόλης.

2.7.2 Κελιά καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία άνθρακα (DCFC)

Στις κυψελίδες καυσίμου όπου γίνεται τροφοδοσία με άνθρακα, στερεός άνθρακας (καύσιμο που προέρχεται από το κάρβουνο ή τη βιομάζα) τροφοδοτείται στην άνοδο, χωρίς κανένα προηγούμενο στάδιο αεριοποίησης του. Η θερμοδυναμική των αντιδράσεων σε ένα τέτοιο κελί επιτρέπει πολύ υψηλή απόδοση. Για το λόγο αυτό αν η τεχνολογία μπορεί να αναπτυχθεί σε πρακτικά συστήματα θα μπορούσε να έχει σημαντικό αντίκτυπο στην παραγωγή ενέργειας με βάση το κάρβουνο.

Πίνακας 2.7.1: Γενικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά κελιών καυσίμου.

Κυριότεροι Τύποι Κελιών Καυσίμου					
	SOFC	MCFC	PAFC	AFC	PEMFC
Ηλεκτρολύτης	ZrO_2 σταθεροποιημένο με Y_2O_3	Τύγμα Li_2CO_3 K_2CO_3	H_3PO_4	Διάλυμα KOH	Θεϊκά πολυμερή (Nafion TM)
Φορέας Ηλεκτρολύτη	-	$LiAlO_2$	SiC	Άσβεστος	-
Καταλυτικό υλικό καθόδου	Ενισχυμένο Sr σε $LaMnO_4$	Ενισχυμένο Li σε NiO	PTFE-Pt συνδεδεμένο σε C	Pt-Au	PTFE-Pt συνδεδεμένο σε C
Καταλυτικό υλικό ανόδου	Ni/YSZ	Ni	PTFE-Pt συνδεδεμένο σε C	Pt-Pd	PTFE-Pt συνδεδεμένο σε C
Υλικό συνδέσμων	Ενισχυμένο $LaCrO_4$	Ανοξειδωτος χάλυβας με Ni	Υαλώδης Άνθρακας	Ni	Γραφίτης
Θερμοκρασία Λειτουργίας	600-1000 °C	500-700 °C	150-220 °C	70-250 °C	80 °C
Πίεση Λειτουργίας	1atm	1 - 3 atm	1 - 8 atm	1 - 10 atm	1 – 5 atm
Κάυσιμο	H_2 , CO, H/C	H_2 , CO, H/C	H_2	H_2	H_2 , αλκοόλες
Οξειδωτικό	O_2 , αέρας	CO_2/O_2 , αέρας	O_2 , αέρας	O_2 , αέρας	O_2 , αέρας
Κινούμενο ιόν	O^{2-}	CO_3^{2-}	H^+	OH^-	$(H_2O)_nH^+$
Όρια δηλητηρίασης \	<10-100 ppm S	<ppm S	< 1-2 % CO < 50 ppm S	Μηδενικό CO_2 , CO, S	< 50 ppm CO, Μηδενικό S
Απόδοση	45-60 %	50-60 %	40-50 %	50-55 %	40-50 %
*PTFE = Πολυτετράφθορο αιθυλένιο					

2.8 Εφαρμογές Κυψελίδων Καυσίμου

Τα θετικά χαρακτηριστικά που παρουσιάζουν οι κυψελίδες καυσίμου, δηλαδή η δυνατότητα επίτευξης υψηλών αποδόσεων και το γεγονός ότι αποτελούν τεχνολογία φιλική προς το περιβάλλον έχουν παίξει καταλυτικό ρόλο για την ανάπτυξη πολλών εφαρμογών που αφορούν αυτή τη νέα τεχνολογία. Το ενδιαφέρον για χρήση των κυψελίδων καυσίμου είναι σχετικά παλιό, με ευρεία χρήση αυτών σε πολλά διαστημικά προγράμματα της NASA. Παρόλα αυτά, χρησιμοποιούνται κυρίως τα τελευταία χρόνια και σε κοινές εφαρμογές παραγωγής ισχύος. Το κύριο πλεονέκτημα των εφαρμογών αυτών είναι ότι πολλές κυψελίδες καυσίμου πετυχαίνουν αποδόσεις 35% και πάνω [3], ενώ σε εγκαταστάσεις συμπαραγωγής με αεροστρόβιλους οι αποδόσεις ξεπερνούν το 70%.

Το μέγεθος δεν επηρεάζει την απόδοση ενός κελιού καυσίμου. Μικρές εγκαταστάσεις κυψελίδων καυσίμου έχουν σχεδόν την ίδια απόδοση με άλλες μεγαλύτερες εγκαταστάσεις. Αυτό δίνει τη δυνατότητα για εφαρμογές σε τομείς όπου οι συμβατικές μηχανές παραγωγής ισχύος δεν έχουν πρακτική εφαρμογή.

Τα κύρια μειονεκτήματα που πρέπει να ξεπεραστούν για την εμπορευματοποίηση των κυψελίδων καυσίμου είναι ο μικρός χρόνος ζωής τους, τα προβλήματα αξιοπιστίας, το υπερβολικά υψηλό κόστος και η μη εξοικείωση της αγοράς με τη συγκεκριμένη τεχνολογία. Παρά τις δυσκολίες αυτές, πολλές εταιρείες έχουν αρχίσει να επενδύουν αρκετά στη νέα τεχνολογία και έχουν αναπτύξει συστήματα παραγωγής ενέργειας για ένα εύρος εφαρμογών. Οι εφαρμογές αυτές ποικίλουν και αφορούν κινητές, ακίνητες και φορητές εφαρμογές. Παρακάτω παρατίθενται περαιτέρω λεπτομέρειες για τα διάφορα πεδία εφαρμογών των κελιών καυσίμου καθώς και τα προϊόντα που είτε έχουν αρχίσει να παράγονται, είτε βρίσκονται ακόμα σε πιλοτικό στάδιο.

2.8.1 Κυψελίδες Καυσίμου για Κινητές Εφαρμογές

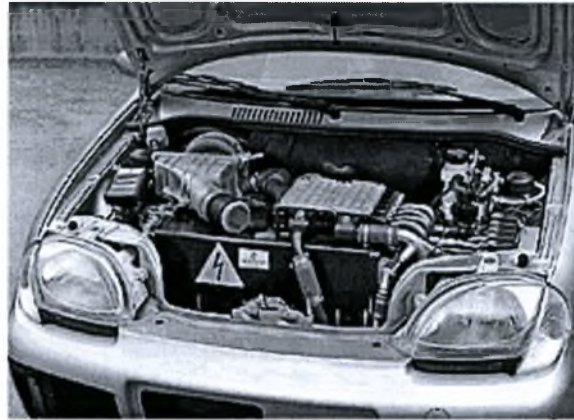
Οι αυτοκινητοβιομηχανίες ανά τον κόσμο καταβάλλουν προσπάθειες ώστε να βελτιώσουν τα συστήματα μετατροπής ενέργειας για την κίνηση των μέσων οδικής μεταφοράς. Οι προσπάθειες αυτές προσανατολίζονται στις νέες τεχνολογίες κίνησης, στις οποίες συγκαταλέγονται και οι κυψέλες καυσίμου. Ήδη τα τελευταία χρόνια, έχουν θεσπιστεί νόμοι, οι οποίοι βάζουν φραγμούς και θέτουν συγκεκριμένα όρια για τις εκπομπές αερίων από τα μέσα μεταφοράς. Η ευρωπαϊκή ένωση κατασκευαστών αυτοκινήτων (ACEA) δεσμεύθηκε ότι θα μειώσει την κατανάλωση καυσίμου νέων

οχημάτων μέχρι το 2008, με τέτοιο τρόπο ώστε η μέση εκπομπή CO₂ όλων των αυτοκινήτων να μην υπερβαίνει τα 140 gr/km³. Την ίδια στιγμή η παγκόσμια ζήτηση για κίνηση αυξάνεται, ενώ βρίσκεται αντιμέτωπη με το πρόβλημα των μειωμένων αποθεμάτων πετρελαίου, γεγονός που καθιστά επιτακτική την αξιοποίηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, τις προσεχείς δεκαετίες, και στα μέσα οδικής μεταφοράς. Οι προσπάθειες που έχουν γίνει μέχρι σήμερα και αφορούν στην εναλλακτική τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου είναι αρκετά αξιόλογες με σημαντικές προοπτικές εξέλιξης.

Τα οχήματα που χρησιμοποιούν κυψελίδες καυσίμου έχουν βασικά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με εκείνα των μηχανών εσωτερικής καύσης και τα οποία εστιάζονται στην υψηλότερη συνολική απόδοση, τη μηχανική απλότητα, τις λιγότερες δονήσεις, το μειωμένο θόρυβο και την απαίτηση για λιγότερη συντήρηση. Σημειώνεται, ότι το καύσιμο που χρησιμοποιείται κυρίως είναι το καθαρό υδρογόνο σε αέρια ή υγρή μορφή, ενώ ταυτόχρονα υπάρχει ταχεία εξέλιξη και στις περιπτώσεις τροφοδοσίας τους με αιθανόλη και μεθανόλη. Έτσι, όταν το σύστημα τροφοδοτείται με υδρογόνο δεν απελευθερώνονται ρυπογόνες ουσίες, ενώ όταν χρησιμοποιείται μεθανόλη, αιθανόλη ή κάποιος υδρογονάνθρακας οι εκπομπές είναι πολύ λιγότερες σε σχέση με εκείνες των μηχανών εσωτερικής καύσης. Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικότερα οι εταιρείες, οι φορείς καθώς και οι προσπάθειες που καταβάλλουν για να είναι ανταγωνιστικοί χρησιμοποιώντας την νέα αυτή τεχνολογία.

Συγκεκριμένα, στη Γερμανία οι αυτοκινητοβιομηχανίες BMW, Daimler Chrysler και Volkswagen συνεργάζονται στενά με τις εταιρείες ARAL, Deutsche Shell και RWE, οι οποίες ασχολούνται κυρίως με ενεργειακά ζητήματα. Στόχος τους είναι η ανάπτυξη μιας κοινής στρατηγικής για δύο έως τρία καύσιμα (φυσικό αέριο, υδρογόνο, μεθανόλη), αναπτύσσοντας μια παγκόσμια ενεργειακή υποδομή για τις μεταφορές.

Οι αυτοκινητοβιομηχανίες Fiat Auto και Daimler Chrysler παρουσίασαν πρόσφατα τα νέα μοντέλα που χρησιμοποιούν κυψελίδες καυσίμου, το Panda Hydrogen (Σχήμα 2.9.1.1) το οποίο βασίζεται σε μια υβριδική αρχιτεκτονική και το NECAR 3 όπου χρησιμοποιεί μεθανόλη και φτάνει την ταχύτητα των 120 km/h, αντίστοιχα. Συγκεκριμένα το Panda Hydrogen έχει μέγιστη ισχύ 40 kWh, ενώ η αυτονομία του μοντέλου είναι 220 χιλιόμετρα. Στην Αγγλία η τεχνολογία των οχημάτων με κυψέλες καυσίμου εμφανίζει σημαντική ανάπτυξη, καθώς στο Λονδίνο κυκλοφορούν ήδη αρκετά ταξί.



Σχήμα 2.8.1.1: το Panda Hydrogen της Fiat [41].

Σε ότι αφορά στα λεωφορεία που χρησιμοποιούν τη νέα τεχνολογία, την τελευταία δεκαετία κυκλοφόρησαν 31 πρωτότυπα. Επιπλέον, τη διάθεση 30 λεωφορείων, που χρησιμοποιούν ως καύσιμο το υδρογόνο, ετοιμάζει η Daimler Chrysler σε συνεργασία με τη Mercedes-Benz Citaro, τα οποία αναμένεται να κυκλοφορήσουν σε 10 ευρωπαϊκές πόλεις (Σχήμα 2.8.1.2). Τα συγκεκριμένα λεωφορεία αποτελούν το διάδοχο του Nebus, του πρώτου λεωφορείου που χρησιμοποίησε κυψελίδες καυσίμου που παρουσίασε η Daimler Chrysler το 1997.



Σχήμα 2.8.1.2: Το νέο λεωφορείο της Daimler Chrysler [42].

2.8.2 Κυψελίδες Καυσίμου για Ακίνητες Εφαρμογές

Οι κυψελίδες καυσίμου που χρησιμοποιούνται για παραγωγή θερμότητας και ενέργειας σε ακίνητες μονάδες διακρίνονται σε συστήματα μικρής και μεγάλης κλίμακας κατανάλωση ενέργειας. Στην πρώτη κατηγορία, όπου η παραγωγή ισχύος είναι της τάξης των kW, περιλαμβάνονται σπίτια, δημόσια κτίρια, νοσοκομεία, ενώ στη δεύτερη, που είναι της τάξης των MW, περιλαμβάνονται βιομηχανίες και μονάδες παραγωγής ισχύος. Η

διάκριση αυτή πραγματοποιείται λόγω των διαφοροποιήσεων που παρατηρούνται σε τεχνικό και οικονομικό επίπεδο.

2.8.2.1 Κυψελίδες Καυσίμου Μικρής Κλίμακας Κατανάλωσης Ενέργειας

Οι κυψέλες καυσίμου που χρησιμοποιούνται για μικρής κλίμακας κατανάλωση ενέργειας, είναι οι κυψέλες πολυμερικής μεμβράνης (PEMFC), φωσφορικού οξέος (PAFC), και άμεσης τροφοδοσίας μεθανόλης (DMFC). Τα PEMFC πλεονεκτούν έναντι των υπολοίπων λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας λειτουργίας και του μικρού μεγέθους τους. Έχουν ως κύριο στόχο τους την επέκταση της διάρκειας ζωής τους, που πρέπει να προσεγγίζει τις 40.000 ώρες πλήρους λειτουργίας. Εγκαταστάσεις PEMFC που έχουν εξεταστεί ως σήμερα, ήταν ικανές να λειτουργήσουν για μια μέγιστη περίοδο, περίπου, 5000 ωρών.

Τα κυριότερα καύσιμα που χρησιμοποιούνται για την τροφοδοσία των ηλεκτροχημικών συστημάτων μικρής κατανάλωσης, εκτός του υδρογόνου, είναι το φυσικό αέριο, το πετρέλαιο, η βενζίνη και κάποιες αλκοόλες. Μια εγκατάσταση PEMFC με καύσιμο φυσικό αέριο είναι δυνατόν να αντικαταστήσει τα συμβατικά συστήματα που χρησιμοποιούνται για την παροχή ενέργειας σε κτίρια, όπως καυστήρες φυσικού αερίου ή πετρελαίου. Συγκεκριμένα, μία κυψελίδα με αναμορφωτή υδρατμού που τροφοδοτείται με φυσικό αέριο παρουσιάζει συγκρίσιμες ή και μεγαλύτερες αποδόσεις ισχύος σε σχέση με τα συμβατικά συστήματα, μεγίστων ενεργειακών απαιτήσεων.

Προκειμένου να εδραιωθούν και να γίνουν ανταγωνιστικές οι κυψελίδες καυσίμου θα πρέπει να επιτευχθεί η μεγαλύτερη δυνατή χρήση τους όσον αφορά στην εκμετάλλευση της συνολικής ενέργειας. Έτσι, η θερμότητα που παράγεται πρέπει να χρησιμοποιείται όλη τη διάρκεια του χρόνου ακόμη και τους θερινούς μήνες για την παροχή ζεστού νερού.

2.8.2.2 Κυψέλες Καυσίμου Μεγάλης Κλίμακας Κατανάλωσης Ενέργειας

Στη βιομηχανία οι κυψελίδες καυσίμου που είναι κατάλληλες για συνδυασμένη παραγωγή θερμότητας και ενέργειας, είναι οι κυψέλες στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC) και των τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFC), λόγω της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας τους και της απόδοσής τους. Ο συγκεκριμένος τύπος εγκαταστάσεων είναι αναπτυσσόμενος, με αποτέλεσμα να υπάρχουν περιορισμένα δεδομένα για τον τρόπο λειτουργίας τους. Η φάση έναρξης διαρκεί περίπου 10 έως 20 ώρες, γεγονός που σημαίνει

ότι πρέπει να επιτευχθεί συνεχής λειτουργία για περισσότερες από 8000 ώρες ετησίως. Τα προβλήματα που δυσχεραίνουν την ανάπτυξή τους είναι οι υψηλές επενδύσεις για τη μελέτη τους, ο μικρός αριθμός πειραματικών εγκαταστάσεων, οι μεγάλες διαστάσεις, καθώς και οι περιορισμένες δυνατότητες για συνεχή λειτουργία.

Τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται, κυρίως, για την τροφοδοσία των ηλεκτροχημικών συστημάτων μεγάλης κατανάλωσης είναι το φυσικό αέριο, τα αέρια σύνθεσης που παράγονται, είτε από ορυκτά είτε από ανανεώσιμες πηγές, ο άνθρακας και η μεθανόλη. Το φυσικό αέριο και τα αέρια καύσιμα που περιέχουν υδρογόνο ενδείκνυνται για τις συγκεκριμένες εγκαταστάσεις.

Ο συνδυασμός των ηλεκτροχημικών συστημάτων με τους αεροστρόβιλους συνδυασμένης παραγωγής θα αποτελέσει, στο μέλλον ενδιαφέρουσα περίπτωση λόγω της υψηλής απόδοσης και των μειωμένων εκπεμπόμενων ρύπων. Σχετικά με την εμπορευματοποίηση των ακίνητων συστημάτων παραγωγής ενέργειας, η εταιρεία Siemens-Westinghouse Power Corporation εγκατάστησε, στην Ολλανδία, μια δοκιμαστική διάταξη 100 kW, που λειτούργησε για περισσότερες από 16000 ώρες, συνολικά. Η ίδια εταιρεία σχεδιάζει δυο μεγάλες γραμμές παραγωγής για την υλοποίηση ενός συστήματος συμπαραγωγής 250 kW, υπό πίεση, συζευγμένο με ένα μικρό στρόβιλο κι ενός υβριδικού συστήματος με αεροστρόβιλο ισχύος 0.5 MW ενώ μελέτες σχεδιασμού και ανάπτυξης έχουν γίνει για μονάδες έως 300 MW [44].

Επίσης, ένα αρκετά σημαντικό πρόγραμμα εγκατάστασης μικρών συστημάτων ηλεκτροπαραγωγής και συμπαραγωγής με κυψελίδες καυσίμου ξεκίνησε το 2002 σε εκατοντάδες κτίρια στη Γερμανία, την Ολλανδία, την Αυστρία και το Λουξεμβούργο. Μονάδες ισχύος 4,5 KW και 9 KW εγκαθίστανται σε συγκροτήματα κατοικιών και συνδέονται στο δίκτυο, παρέχοντας την περίσσεια ηλεκτρικού ρεύματος έναντι μιας προκαθορισμένης τιμής. Τα ίδια συστήματα χρησιμοποιούνται για θέρμανση χώρων και ζέσταμα νερού.

2.8.3 Κυψελίδες Καυσίμου για Φορητές Εφαρμογές

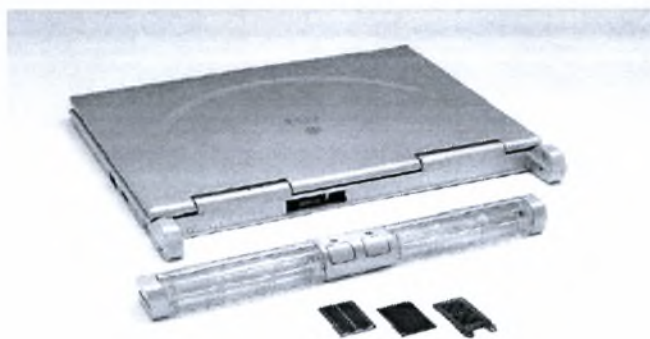
Τα τελευταία χρόνια παρουσιάζεται αυξημένη τάση ανάπτυξης μικρών φορητών ηλεκτρονικών συσκευών με ολοκληρωμένες ενεργειακές μονάδες, όπως είναι οι φορητοί υπολογιστές, τα σημειωματάρια, τα κινητά και ασύρματα τηλέφωνα, οι τηλεοράσεις και οι βιντεοκάμερες. Οι συσκευές αυτές στηρίζουν τη λειτουργία τους σε μπαταρίες ή συσσωρευτές.

Μια ενδιαφέρουσα προοπτική αποτελεί η εφαρμογή των κυψελίδων καυσίμου στις φορητές μονάδες. Η αύξηση του ανεξάρτητου χρόνου λειτουργίας, η εξοικονόμηση χώρου, καθώς και η λειτουργία σε χαμηλή θερμοκρασία αποτελούν ενδεικτικά κάποια από τα πλεονεκτήματα των συστημάτων αυτών έναντι των συμβατικών.

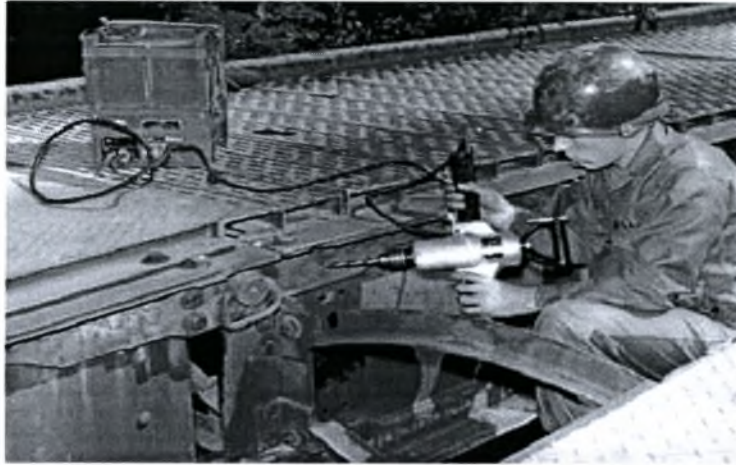
Η ερευνητική δραστηριότητα που πραγματοποιείται σε διεθνές επίπεδο πάνω στη συγκεκριμένη τεχνολογία των φορητών συσκευών είναι ιδιαίτερα έντονη. Στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής έχουν αναπτυχθεί διάφορες εταιρείες και ινστιτούτα σ' αυτό τον τομέα, οι οποίες συχνά υποστηρίζονται και από το Τμήμα Ενέργειας (Department of Energy, DOE). Συγκεκριμένα, η εταιρία κατασκευής μικροτσίπ STMicroelectronics ασχολείται με την παραγωγή μικροσκοπικών κυψελίδων καυσίμου, οι οποίες είναι δυνατόν να τοποθετηθούν σε συσκευή κινητού τηλεφώνου. Η κυψελίδα αυτή αποτελεί μια τρισδιάστατη κατασκευή που περιέχει χιλιάδες συγχωνευμένα μικρό-κανάλια, που μεγιστοποιούν την επιφάνεια επαφής μεταξύ των αερίων και των ηλεκτροδίων. Επιπλέον, αρκετές εταιρείες κατασκευής ηλεκτρονικών υπολογιστών παρουσίασαν υπολογιστές με κυψέλες καυσίμου εντός του 2004 (Σχήμα 2.9.3.1).

Το καύσιμο που ενδείκνυται, προς το παρόν, για την τροφοδότηση ενός PEMFC είναι το καθαρό υδρογόνο. Μπορούν, επίσης όμως να χρησιμοποιηθούν και καύσιμα που έχουν ως βασικό στοιχείο τον άνθρακα, εφόσον υποστούν κατάλληλη αναμόρφωση.

Στις κυψελίδες καυσίμου, ο αριθμός των κύκλων φόρτισης, σε αντίθεση με τα συμβατικά, είναι απεριόριστος, γεγονός που αυξάνει σημαντικά το χρόνο ζωής τους. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι ο μέγιστος αριθμός ενός συσσωρευτή ιόντων λιθίου είναι 300, ενώ αυτός ενός ηλεκτροχημικού συστήματος με μονάδα αποθήκευσης μεταλλικού υδριδίου είναι 1000. Υπολογίζεται, επίσης, ότι με ένα συγκρίσιμο αριθμό κύκλων φόρτισης, η ειδική αγοραστική τιμή μιας φορητής ηλεκτροχημικής μονάδας θα είναι τρεις φορές μικρότερη σε σχέση με την τιμή της αντίστοιχης συμβατικής.



Σχήμα 2.8.3.1: Το νέο laptop της εταιρείας Casio που λειτουργεί με μεθανόλη [47].



Σχήμα 2.8.3.2: Τρυπάνι που χρησιμοποιεί μεθανόλη ως καύσιμο[46].

Κυψελίδες Καυσίμου Πολυμερικής Μεμβράνης

ΚΕΦΑΛΑΙΟ

3

3.1 Εισαγωγή

Η κυψελίδα καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEMFC), ανακαλύφθηκε στις αρχές της δεκαετίας του 1960, από την εταιρεία General Electric στις Ηνωμένες Πολιτείες, για λογαριασμό της NASA, με σκοπό την επάνδρωση των πρώτων διαστημικών οχημάτων. Το πρώτο PEMFC εφαρμόστηκε στο διαστημόπλοιο Gemini, με διάρκεια ζωής μόλις 500 ωρών, οι οποίες ήταν αρκετές για τις πρώτες αποστολές.

Αξιόλογες προσπάθειες για την ανάπτυξη των κελιών καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης έγιναν στα τέλη της δεκαετίας του '80. Για το σκοπό αυτό, σημαντική ήταν η συμβολή διαφόρων εταιρειών, όπως η Ballard Power Station στον Καναδά και η Alstom, οι οποίες ανέπτυξαν το Δεκέμβριο του 1997 συλλογικά ένα σύστημα στατικού στοιχείου

καυσίμου, καθώς και η Los Alamos National Laboratory στις Ηνωμένες Πολιτείες. Η εξέλιξη της κυψελίδας αυτής συνεχίζεται με αμείωτους ρυθμούς μέχρι σήμερα και αναμένεται να συνεχιστεί, καθώς βρίσκεται στις πρώτες προτιμήσεις των Ηνωμένων Πολιτειών (προγράμματα της NASA), αλλά και πολλών άλλων χωρών.

Με τη λειτουργία ενός PEMFC είναι δυνατό να επιτευχθούν σημαντικά υψηλότεροι βαθμοί ηλεκτρικής απόδοσης σε σχέση με τα συμβατικά συστήματα παραγωγής ενέργειας. Οι διακεκριμένες ιδιότητες των κυψελίδων αυτών δεν περιορίζονται μόνο σε αυτόματους τομείς, καθώς θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν και ως πηγές αποκέντρωσης σε σταθμούς ενέργειας.

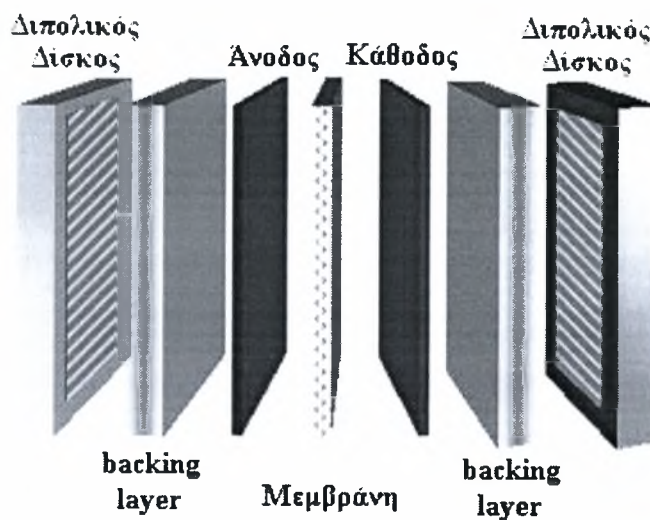
Οι κυψελίδες καυσίμου τύπου PEM υπερέχουν συγκριτικά με άλλα συστήματα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με βάση τις πιθανές εφαρμογές του. Έτσι, τα πεδία εφαρμογών τους προσανατολίζονται προς τις κινητές μονάδες μετατροπής ενέργειας (αυτοκίνητα, λεωφορεία, πλοία), τις ακίνητες μικρής ενεργειακής κατανάλωσης μονάδες (οικιακά συστήματα, ηλεκτρονικός εξοπλισμός), καθώς και τα φορητά συστήματα (κινητά και ασύρματα τηλέφωνα και φορητοί υπολογιστές).

3.2 Τεχνικά χαρακτηριστικά

Τα κελιά καυσίμου με ηλεκτρολύτη πολυμερική μεμβράνη είναι συστήματα μετατροπής χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική που αποδίδουν μεγάλες ποσότητες ισχύος σε σχετικά χαμηλό κόστος. Δεν απαιτούν ιδιαίτερα μεγάλο χώρο, καθώς έχουν μικρό όγκο και βάρος. Η πολυμερική μεμβράνη απλοποιεί τη διαδικασία της παραγωγής, μειώνει τη διάβρωση και εξασφαλίζει μεγαλύτερη διάρκεια ζωής για το κελί και τη συστοιχία. Τα PEMFC, λόγω της φύσης των υλικών που χρησιμοποιούν λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες, περίπου 80°C, επιτρέποντας γρήγορες εκκινήσεις και άμεση απόκριση σε αλλαγές σύμφωνα με τις απαιτήσεις σε ισχύ.

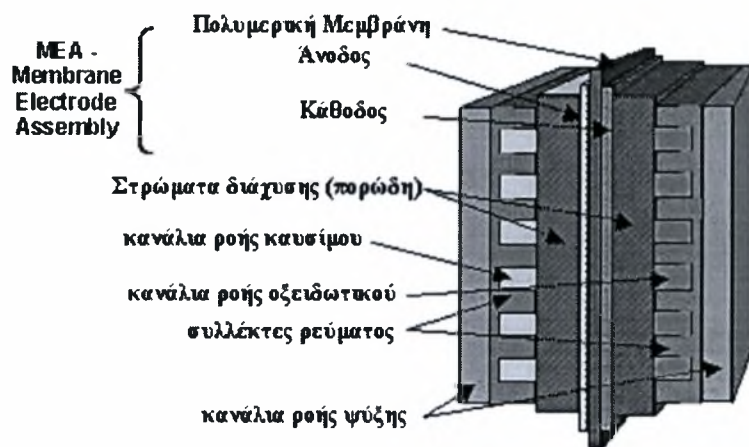
Η σύνθεση ενός τυπικού PEMFC περιλαμβάνει:

- Μια πολυμερική μεμβράνη ανταλλαγής ιόντων
- Ένα ηλεκτρονιακά αγώγιμο πορώδες επίπεδο (backing layer)
- Ένα ηλεκτροκαταλύτη (τα ηλεκτρόδια) που βρίσκονται στην επιφάνεια μεταξύ του backing layer και της μεμβράνης
- Τα συνδετικά υλικά της κυψελίδας και τα κανάλια ροής που μεταφέρουν το καύσιμο και το οξειδωτικό.



Σχήμα 3.2.1: σχηματική διάταξη κελιού καυσίμου (PEMFC) [12].

Η συγκεκριμένη διάταξη άνοδος / μεμβράνη / κάθοδος είναι γνωστή ως MEA (Membrane Electrode Assembly) (Σχήμα 3.2.1) και αποτελεί το κύριο μέρος του κελιού καυσίμου.



Σχήμα 3.2.2: σχηματική διάταξη MEA [13].

3.2.1 Ηλεκτρολύτης Πολυμερικής Μembrάνης

Η ιδέα των πολυμερικών μεμβρανών μέσα στα κελιά καυσίμου “συνελήφθη” πρώτα από τον William T. Grubb το 1959. Η βασική αρχή λειτουργίας της στηρίζεται στο ότι πρέπει να εξασφαλιστεί η ιοντική αγωγιμότητα του αερίου καυσίμου. Ο ρόλος της μεμβράνης είναι να παρέχει μια διαδρομή διαμέσου της οποίας θα άγονται τα κατιόντα που παράγονται στην άνοδο προς την κάθοδο, αλλά θα είναι ταυτόχρονα ένα διαχωριστικό φράγμα μεταξύ των δύο αντιδρώντων αερίων. Το υλικό της μεμβράνης είναι ένας ηλεκτρικός μονωτής και κατά συνέπεια, η ιοντική μεταφορά πραγματοποιείται μόνο σε κάποιες περιοχές της δομής της μεμβράνης. Η μεταφορά αυτή εξαρτάται άμεσα από τη δεσμευμένη και ελεύθερη ποσότητα νερού που υπάρχει στις περιοχές αυτές. Δηλαδή, η ιοντική αγωγιμότητα της μεμβράνης εξαρτάται από το ποσοστό υγρασίας που περιέχει, γεγονός που καθιστά τη διαχείριση της υγρασίας στην κυψελίδα ως μία από τις πιο κρίσιμες παραμέτρους για την αποδοτική λειτουργία του κελιού.

Στις κυψελίδες πολυμερικής μεμβράνης, η μεμβράνη που χρησιμοποιείται συνήθως είναι το Nafion που είναι το πλέον διαδεδομένο πολυμερές, η ανάπτυξη του οποίου ξεκίνησε από τη δεκαετία του 1960. Όλες οι πολυμερικές μεμβράνες χαρακτηρίζονται από χαμηλό κόστος κατασκευής σε σύγκριση με ηλεκτρολύτες άλλων τύπων κυψελίδων καυσίμου. Επίσης, υπάρχει ευκολία στη χρήση τους, μεγάλη σταθερότητα και κυρίως υψηλή απόδοση. Το πάχος μιας τέτοιας μεμβράνης ποικίλει από 10μm ως 175μm.

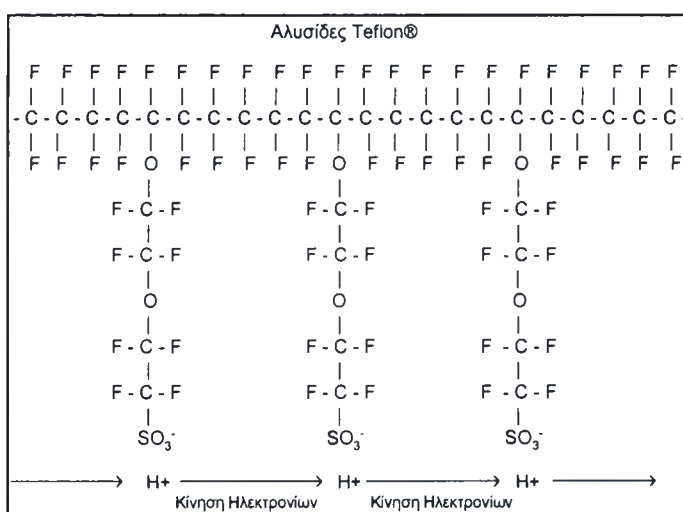
Η δομή του ηλεκτρολύτη βασίζεται στο απλό πολυμερές του αιθυλενίου (Σχήμα 3.2.1.1). Το πολυμερές αυτό μετασχηματίζεται, αντικαθιστώντας το υδρογόνο (H) του αιθυλενίου (C_2H_4) με φθόριο (F), με μία διαδικασία που καλείται φθοριοποίηση, λαμβάνοντας το πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE), που αποτελεί το στήριγμα της μεμβράνης. Το υλικό αυτό είναι γνωστό ως Teflon και αποτελεί σημαντική ανακάλυψη για τα κελιά καυσίμου. Ο λόγος είναι ότι ο ισχυρός δεσμός μεταξύ φθορίου και άνθρακα το καθιστά ιδιαίτερα ανθεκτικό και σταθερό σε κάθε χημική προσβολή. Ένα ακόμα χαρακτηριστικό του Teflon είναι το ότι είναι υδροφοβικό, γι’ αυτό χρησιμοποιείται και στα ηλεκτρόδια του κελιού, για να απομακρύνει το παραγόμενο νερό και να αποφευχθεί η υπερχειλίση.

Για την παρασκευή του τελικού ηλεκτρολύτη απαιτείται ένα ακόμα στάδιο, η σουλφούρωση. Κατά το στάδιο αυτό, προστίθεται ενδιάμεσα του PTFE ένα τμήμα της πολυμερικής αλυσίδας και στο τέλος αυτής προσαρμόζεται το οξύ H_2SO_3 . Η διαδικασία

της σουλφούρωσης είναι μία ευρέως διαδεδομένη τεχνική στις χημικές διεργασίες. Μία άλλη εφαρμογή της έχει να κάνει με την παρασκευή απορρυπαντικών.

Η προσθήκη του οξέος HSO_3^- πραγματοποιείται με ιοντικό δεσμό, οπότε το τελικό τμήμα της αλυσίδας είναι το ιόν SO_3^- το οποίο συνδέεται μόνιμα χωρίς όμως δυνατότητα κίνησης. Η τελική δομή αυτού του πολυμερούς καλείται ιονομερές. Ως αποτέλεσμα της παρουσίας των ιόντων SO_3^- και H^+ υπάρχει αμοιβαία έλξη μεταξύ ανιόντος και κατιόντος σε κάθε μόριο. Έτσι, τα μόρια της αλυσίδας έχουν την τάση να συσσωματώνονται με αποτέλεσμα η συνολική δομή του πολυμερούς να αποτελεί ενιαίο σύμπλεγμα.

Μία από τις πιο βασικές ιδιότητες του HSO_3 είναι οι έντονα υδρόφιλες τάσεις του, καθώς προσελκύει σημαντικές ποσότητες νερού. Έτσι, μέσα στο Nafion που είναι υδρόφοβο υλικό, δημιουργούνται περιοχές υδρόφιλες. Αυτές οι περιοχές προσροφούν μεγάλες ποσότητες νερού, καθιστώντας τα κατιόντα H^+ ικανά να κινηθούν με ευκολία αφού δέχονται ασθενή μόνο έλξη από τη ρίζα SO_3^- . Είναι εύκολα αντιληπτό πως για να επιτυγχάνεται η κίνηση των πρωτονίων, οι ενυδατωμένες περιοχές πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο μεγάλες. Έτσι καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη εξαρτάται άμεσα από την περιεκτικότητα του σε νερό.



Σχήμα 3.2.1.1: Αλυσίδες Nafion [7].

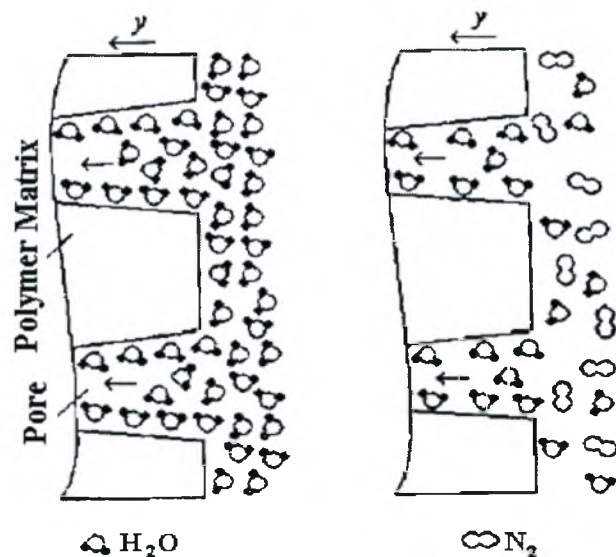
Λαμβάνοντας υπόψη το τελευταίο συμπέρασμα, καταλήγουμε στο ότι οι θερμοκρασίες λειτουργίας πρέπει να κυμαίνονται από 60°C ως 80°C . Παρόλα αυτά, είναι δυνατή η λειτουργία των κυψελίδων καυσίμου και σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 100°C , εφόσον η πίεση είναι τέτοια που να επιτρέπει τη διατήρηση του νερού στην υγρή φάση.

Οι μεμβράνες λοιπόν που βασίζονται σε φθοριομένα συστατικά τύπου Teflon, πρέπει να έχουν υψηλή αντοχή σε χημική προσβολή, μηχανική αντοχή ώστε να είναι δυνατή η παρασκευή πολύ λεπτών υμένων περίπου 50μm, να έχουν δυνατότητα απορρόφησης μεγάλης ποσότητας νερού ώστε να διατηρούν υψηλά ποσοστά υγρασίας και να έχουν καλή πρωτονιακή αγωγιμότητα.

Το μειονέκτημα των μεμβρανών έγκειται στο περιορισμένο εύρος συνθηκών λειτουργίας τους και κάνει εμφανή την ανάγκη για εύρεση εναλλακτικών υλικών που θα παρουσιάζουν υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα σε υψηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας, που θα διατηρούν όμως ικανοποιητικά ποσοστά υγρασίας σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 150°C. Αυτός είναι ο λόγος που έχουν ξεκινήσει έρευνες [8-11] για τη βελτίωση των μεμβρανών ή τη χρήση ζεολιθικών και άλλων υλικών σε ρόλο μεμβρανών σε κυψελίδες καυσίμου, με αποτέλεσμα να έχουν επιτευχθεί θερμοκρασίες λειτουργίας ακόμα και κοντά στο 200°C.

3.2.2 Διαπερατότητα συστατικών διαμέσω της Πολυμερικής Μembrάνης (Ethanol crossover)

Κατά τη λειτουργία μιας κυψελίδας που τροφοδοτείται απευθείας με αιθανόλη, παρουσιάζεται έντονο το πρόβλημα της διαπερατότητας του νερού και του καυσίμου, διαμέσω του ηλεκτρολύτη (fuel crossover) Σχήμα 3.2.2.1. Το φαινόμενο αυτό, που αποτελεί τροχοπέδη στην απόδοση του κελιού, αποδίδεται στο γεγονός ότι η αιθανόλη αναμιγνύεται εύκολα με το νερό, που αποτελεί βασικό στοιχείο στη δομή της πολυμερικής μεμβράνης, λόγω του φαινομένου της σύζευξης μεταξύ των μορίων τους. Έτσι, μεταφέρεται διαμέσω του ηλεκτρολύτη, φτάνοντας τελικά στο ηλεκτρόδιο της καθόδου. Εκεί, ο καταλύτης είναι δυνατόν να οξειδώσει το καύσιμο, με βαθμό, βέβαια, πολύ μικρότερο από τον αντίστοιχο του ανοδικού ηλεκτροδίου. Σημειώνεται, ότι ο καθοδικός ηλεκτροκαταλύτης που χρησιμοποιείται, συνήθως, είναι ο λευκόχρυσος, ενώ το ηλεκτρόδιο της ανόδου αποτελεί κάποιο διμεταλλικό κράμα με βάση το λευκόχρυσο, το οποίο εμφανίζει αυξημένες καταλυτικές ιδιότητες. Η απώλεια της αιθανόλης μπορεί να εκφραστεί σε όρους πυκνότητας ρεύματος, που χάνεται κατά τις παράπλευρες αντιδράσεις της καθόδου, I_c . Συνδυάζοντας το I_c με το συνολικό ρεύμα εξόδου της κυψελίδας I , είναι δυνατόν να προκύψει ο συντελεστής λειτουργικότητας η_f .



Σχήμα 3.2.2.1: Απεικόνιση της διαπερατότητας συστατικών διαμέσου της μεμβράνης.

Ο συντελεστής αυτός, ο οποίος εκφράζει το λόγο του καυσίμου που αντιδρά στην άνοδο προς το συνολικό ποσό που τροφοδοτείται στο κελί, συμπεριλαμβανομένου του ποσού που διαπερνάει και χάνεται στην κάθοδο, δίνεται από μια σχέση της μορφής:

$$\eta_f = \frac{I}{I_c + I} \quad [3.2.2.1]$$

Έτσι, ο συντελεστής η_f είναι συνάρτηση του ρεύματος που χάνεται στις παράπλευρες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην κάθοδο.

Ένας τρόπος για να περιοριστεί η διαπερατότητα της αιθανόλης σημαντικά είναι να αυξηθεί η ενεργότητα του ανοδικού ηλεκτροκαταλύτη, που θα προκαλέσει την οξείδωση της συνολικής ποσότητας του καυσίμου. Ένας άλλος τρόπος είναι η ρύθμιση της εισερχόμενης ροής της, η οποία είναι ελεγχόμενη, σε περιπτώσεις χαμηλών ρευμάτων.

Επιπλέον, ένας άλλος αποδοτικός τρόπος για τη μείωση του crossover είναι να αυξηθεί το πάχος της μεμβράνης, η οποία προκαλεί, ταυτόχρονα, αύξηση της αντίστασης του κελιού. Κατά συνέπεια, η ηλεκτρική απόδοση των κυψελίδων καυσίμου με μεμβράνες διαφορετικού πάχους εξαρτάται από την ιοντική αγωγιμότητα αλλά και από τη διαπερατότητα του καυσίμου, η οποία επηρεάζεται και από τον τρόπο σύνθεσης του MEA.

Στην παρούσα εργασία και στο Κεφάλαιο 5 μελετάται διεξοδικά το φαινόμενο του crossover της αιθανόλης ως συνάρτηση της πυκνότητας του ρεύματος, της θερμοκρασίας αλλά και της τροφοδοτούμενης συγκέντρωσης της αιθανόλης. Έχει παρατηρηθεί ότι η

αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας, παρόλο που βελτιώνει τη συνολική απόδοση του κελιού, ενισχύει τη διαπερατότητα σημαντικής ποσότητας καυσίμου διαμέσω της μεμβράνης. Επιπλέον, σημειώνεται πως η διαπερατότητα της αιθανόλης διαμέσου της μεμβράνης είναι δυνατόν να ελαττωθεί καθώς το ρεύμα λαμβάνει υψηλότερες τιμές.

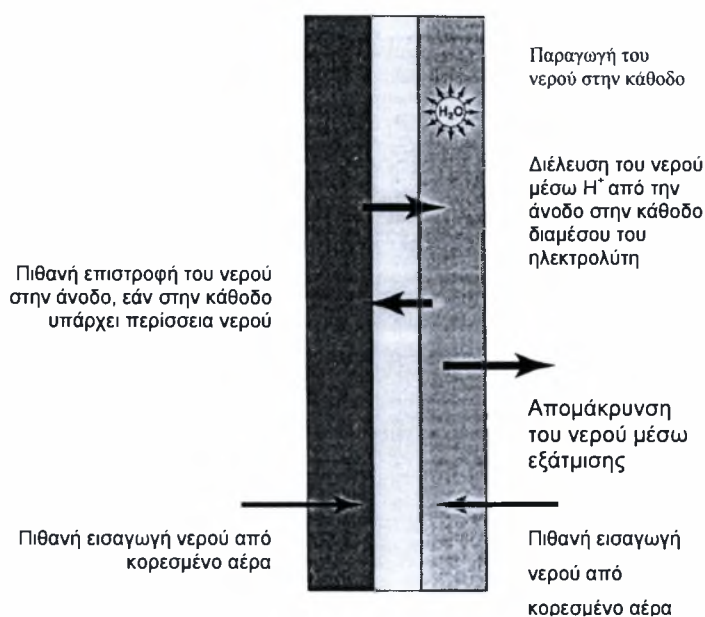
3.2.3 Διαχείριση Υγρασίας στην Πολυμερική Μembrάνη

Μια βασική απαίτηση των κυψελίδων πολυμερικής μεμβράνης είναι η διατήρηση υψηλού περιεχομένου νερού στον ηλεκτρολύτη. Η πρωτονιακή αγωγιμότητα είναι ανάλογη, όμως αποδείχτηκε από το προηγούμενο κεφάλαιο, με την περιεχόμενη υγρασία, καθώς διασφαλίζεται η υψηλή αγωγιμότητα στον ηλεκτρολύτη όταν η μεμβράνη είναι πλήρως κορεσμένη. Η διατήρηση όμως υγρασίας στα επιθυμητά επίπεδα είναι απαραίτητο φαινόμενο για να επιφέρει χαμηλή αντίσταση στη ροή του ρεύματος, αυξάνοντας τη συνολική απόδοση του κελιού.

Το ποσοστό υγρασίας καθορίζεται από το ισοζύγιο μάζας του νερού που σχηματίζεται στην κάθοδο του κελιού. Στην περίπτωση όμως τροφοδοσίας αέρα και σε ιδανικές συνθήκες, κατά τη διέλευσή του διαμέσω του PEMFC, εκτός από την παροχή όμως απαιτούμενης ποσότητας οξυγόνου, εξασφαλίζεται και η απομάκρυνση όμως περίσσειας ποσότητας νερού. Όμως, λόγω του λεπτού πάχους όμως μεμβράνης, το νερό μεταφέρεται εύκολα από την κάθοδο όμως την άνοδο, επιτυγχάνοντας μια ιδανική κατάσταση υγρασίας, η οποία απαιτεί καλό μηχανικό σχεδιασμό του κελιού που να επιτρέπει την εύκολη διέλευση. Σημειώνεται, ότι η μεταφορά του είναι συνάρτηση όμως ροής του ρεύματος, των χαρακτηριστικών όμως πολυμερικής μεμβράνης και των ηλεκτροδίων.

Σημαντικός παράγοντας που επιδρά δυσμενώς, συνήθως, στη διέλευση του νερού είναι η κατακράτηση υγρασίας, η οποία καλείται ηλεκτρο-οσμωτική παρεμπόδιση και αναφέρεται στο ποσό του νερού που αποσπάται κατά τη διαδικασία όμως όσμωσης με κάθε πρωτόνιο. Συγκεκριμένα, κατά τη λειτουργία του PEMFC, τα κατιόντα H^+ κινούμενα από την άνοδο όμως την κάθοδο παρασύρουν μόρια νερού. Τυπικά, με κάθε πρωτόνιο παρασύρονται από ένα έως πέντε μόρια νερού, λαμβάνοντας ένυδρα πρωτόνια $H(H_2O)_n^+$. Αυτό σημαίνει ότι, ειδικά, σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος, η ανοδική πλευρά του ηλεκτρολύτη μπορεί να αφυγραυνθεί, ακόμη κι αν η κάθοδος είναι ιδιαίτερα ένυδρη. Από την άλλη, όταν η ποσότητα του νερού υπερβαίνει ένα συγκεκριμένο όριο, είναι δυνατόν να

πραγματοποιηθεί διάλυση των αέριων αντιδρώντων, καθώς και υπερχειλίση των ηλεκτροδίων, προκαλώντας σημαντικά προβλήματα, κατά τη διέλευση των αερίων διαμέσω του κελιού, όμως είναι η φραγή των πόρων των ηλεκτροδίων. Επιπλέον, η αφυδάτωση όμως πολυμερικής μεμβράνης μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την προσκόλλησή όμως στο ηλεκτρόδιο. Η πλήρης, όμως, επαφή μεταξύ μεμβράνης και ηλεκτροδίων δεν επιτρέπει την ύπαρξη αγωγίμου συνδετικού μέσου. Μια κοινότυπη διαδικασία αντιμετώπισης του προβλήματος είναι η ύγρανση του αέρα ή του υδρογόνου ή και των δύο, αν και προστίθεται στη διεργασία ένα επιπλέον παραπροϊόν.



Σχήμα 3.2.3.1 Τα στάδια κίνησης του νερού διαμέσω της μεμβράνης [15].

Τα στάδια κίνησης του νερού, τα οποία φαίνονται στο Σχήμα 3.2.2, είναι προβλέψιμα και ελεγχόμενα. Συγκεκριμένα, η παραγωγή και μετακίνηση του νερού αποτελούν διεργασίες ευθέως ανάλογες με τη ροή του ρεύματος, ενώ η εξάτμισή του μπορεί εύκολα να μελετηθεί. Επίσης, η διέλευσή του από την κάθοδο προς την άνοδο εξαρτάται από το πάχος της μεμβράνης και τη σχετική υγρασία της κάθε πλευράς. Σημειώνεται, ακόμη, ότι η διαδικασία ύγρανσης των αέριων αντιδρώντων αποτελεί ελεγχόμενη διεργασία.

Η διαχείριση της περιεχόμενης υγρασίας είναι δυνατόν να επιτευχθεί θεωρητικά με τη ρύθμιση συγκεκριμένων παραμέτρων λειτουργίας. Έτσι, αύξηση της υγρασίας πραγματοποιείται, ελαττώνοντας τη θερμοκρασία, μειώνοντας τη ροή των αέριων αντιδρώντων ή αυξάνοντας την πίεση. Συγκεκριμένα, σε θερμοκρασίες κάτω των 60°C και με κατάλληλη ροή αερίων επιτυγχάνονται ιδανικές συνθήκες. Από την άλλη, σε



υψηλότερες θερμοκρασίες λαμβάνονται καλύτερες αποδόσεις, κυρίως, λόγω μείωσης της καθοδικής υπέρτασης, εμφανίζονται, όμως, σημαντικά προβλήματα από την ελάττωση της ποσότητας του νερού. Παράλληλα, ιδανικές συνθήκες υγρασίας εμφανίζονται, ρυθμίζοντας κατάλληλα τη στοιχειομετρία του αέρα.

Ένας άλλος τρόπος, ιδιαίτερα ελκυστικός είναι η λήψη της απαιτούμενης ποσότητας του νερού από το εξερχόμενο αέριο, με σκοπό την ενυδάτωση του εισερχόμενου αέρα. Η διεργασία αυτή απαιτεί επιπλέον εξοπλισμό, όγκο και κόστος, στοιχεία, όμως, που αντισταθμίζονται από την αύξηση της συνολικής απόδοσης της κυψελίδας. Άλλες τεχνικές που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν είναι η στένωση των ηλεκτροδίων, καθώς και η αύξηση του πάχους του στρώματος διάχυσης του αερίου.

Στο σημείο αυτό αναφέρεται μια μέθοδος που εφαρμόζεται, συχνά, για τη ρύθμιση της περιεχόμενης υγρασίας στο PEMFC. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει τη χρησιμοποίηση ενός ειδικού πλέγματος, το οποίο συνδέεται με τη μεμβράνη μέσω τριχοειδών μηχανισμών για την διέλευση του νερού διαμέσω της κυψελίδας. Τέλος, η κατασκευάστρια εταιρεία Ballard Power System στον Καναδά, έχει να επιδείξει αξιόλογη δουλειά, με ολοκληρωμένα σχέδια συστοιχίων και αυτοματοποιημένα συστήματα.

3.3 Ηλεκτρόδια

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην κυψέλη καυσίμου, περιλαμβάνουν δύο ξεχωριστές ημι-αντιδράσεις, μία οξείδωσης στην άνοδο και μία αναγωγής στην κάθοδο που παρατέθηκαν αναλυτικά στο προηγούμενο κεφάλαιο. Οι ημι-αντιδράσεις αυτές, λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας λειτουργίας του PEMFC, πραγματοποιούνται με ιδιαίτερα αργούς ρυθμούς, η αύξηση των οποίων επιτυγχάνεται με τη χρήση καταλυτών. Η απόδοση του κελιού περιορίζεται από τον ιδιαίτερα αργό ρυθμό της ημι-αντίδρασης αναγωγής, ο οποίος είναι αρκετά πιο αργός από το ρυθμό της οξείδωσης του καυσίμου.

Οι ηλεκτροκαταλύτες της ανόδου και της καθόδου, οι οποίοι παίζουν καθοριστικό ρόλο στη λειτουργία των κελιών καυσίμου, θα πρέπει να χαρακτηρίζονται από υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα και αυξημένη θερμική και μηχανική σταθερότητα στις συνθήκες λειτουργίας της κυψελίδας. Επιπλέον, απαιτείται υψηλή καταλυτική ενεργότητα για τις αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής που πραγματοποιούνται στην επιφάνειά τους.

Η σωστή επιλογή του καταλύτη διευκολύνει την πραγματοποίηση των αντιδράσεων ηλεκτρονίωσης και αποηλεκτρονίωσης των ιόντων.

Μεταξύ των υλικών που έχουν, μέχρι σήμερα, χρησιμοποιηθεί σε ρόλο ηλεκτροδίων, είναι τα ευγενή μέταλλα τα οποία διακρίνονται για την υψηλή αγωγιμότητα και την καταλυτική ενεργότητα. Εμφανίζουν, όμως, αρκετά μειονεκτήματα, μεταξύ των οποίων σημαντικότερο είναι το εξαιρετικά υψηλό κόστος. Θα πρέπει, ωστόσο, να αναφερθεί ότι στις κυψελίδες καυσίμου που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες (SOFC, MCFC) υπάρχει η δυνατότητα χρησιμοποίησης φθηνότερων υλικών, αφού η καταλυτική ενεργότητα αυξάνεται με τη θερμοκρασία.

Μετά από έρευνες που πραγματοποιήθηκαν, βρέθηκε ότι, ο λευκόχρυσος (Pt) είναι κατάλληλος ηλεκτροκαταλύτης για την άνοδο και την κάθοδο, εφόσον αποτελεί υλικό υψηλής δραστηριότητας και σταθερότητας, ειδικά σε όξινο περιβάλλον [19]. Κατά τα πρώτα στάδια ανάπτυξης του PEMFC, ο καταλύτης αυτός χρησιμοποιούταν με μια αναλογία, αρκετά μεγάλη, 28 mg/cm^2 λευκόχρυσου, η οποία οδήγησε στην άποψη, που επικρατεί ακόμα και σήμερα, ότι ο λευκόχρυσος είναι ο κύριος παράγοντας του συνολικού κόστους του PEMFC. Αργότερα, κατά την εφαρμογή των ηλεκτροχημικών στοιχείων στα διαστημικά προγράμματα της NASA, η αναλογία αυτή μειώθηκε στα 4 mg/cm^2 , ενώ τα τελευταία χρόνια η χρήση του λευκόχρυσου περιορίζεται στα $1\text{-}2 \text{ mg/cm}^2$ καταλύτη με ταυτόχρονη αύξηση της ισχύος [20].

Ο ηλεκτροκαταλύτης Pt είναι ιδιαίτερα ενεργός στη δημιουργία ενδιάμεσων δεσμών με άτομα υδρογόνου και οξυγόνου, αλλά και στη διάσπαση των δεσμών αυτών για τη δημιουργία του τελικού προϊόντος. Οι ημι-αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε κάθε ηλεκτρόδιο εμφανίζουν αυξημένους ρυθμούς όταν πραγματοποιούνται πάνω στην καταλυτική επιφάνεια του λευκόχρυσου [20].

Η βασική δομή των ηλεκτροδίων της ανόδου και της καθόδου είναι παρόμοια σε όλους τους διαφορετικούς σχεδιασμούς του PEMFC, εμφανίζοντας κάποιες μόνο παραλλαγές.

Το πάχος της καταλυτικής επίστρωσης εξαρτάται από την ποσότητα του λευκόχρυσου που εφαρμόζεται σε κάθε ηλεκτρόδιο. Έτσι, για επιστρώσεις που περιέχουν 0.15 mgPt/cm^2 το πάχος είναι, περίπου $10 \text{ }\mu\text{m}$. Σημειώνεται ότι ένα MEA με συνολικό πάχος $200 \text{ }\mu\text{m}$ μπορεί να παράγει πάνω από 0.5 A ρεύματος για κάθε cm^2 του MEA, όταν η τάση μεταξύ καθόδου και ανόδου είναι 0.7 V .

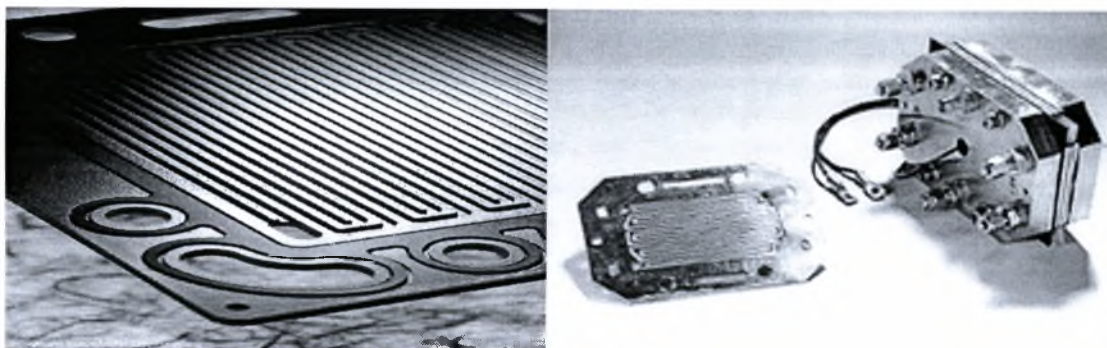
3.4 Καταλύτης - Δηλητηρίαση του Καταλύτη

Στην περίπτωση που ως καύσιμο τροφοδοσίας σε μια κυψελίδα καυσίμου χρησιμοποιηθεί καύσιμο διαφορετικού του υδρογόνου (υδρογονάνθρακες, αλκοόλες, κτλ) η πλήρης οξείδωση περιλαμβάνει, εκτός των κύριων προϊόντων (CO_2 , H_2O), την έκλυση ενδιάμεσων προϊόντων (όπως CO_{ads}), τα οποία επιδρούν δυσμενώς στη δομή των ηλεκτροδίων, προκαλώντας τη δηλητηρίαση του καταλύτη. Συγκεκριμένα, το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) καταλαμβάνει ενεργά καταλυτικά κέντρα εμποδίζοντας το υδρογόνο να έρθει σε επαφή με αυτά. Αναφέρεται ότι η επίδραση του CO στην απόδοση της κυψελίδας καυσίμου είναι μηδαμινή, όταν η συγκέντρωσή του δεν ξεπερνάει τα 10 ppm. [20]

Ένας τρόπος για την απομάκρυνση του CO από την καταλυτική επιφάνεια είναι η παροχή οξυγόνου ή αέρα στο ρεύμα του καυσίμου. Έχει παρατηρηθεί ότι προσθέτοντας 2% κ.ο. οξυγόνο σε ρεύμα αέριου υδρογόνου που περιέχει 100 ppm μονοξείδιο του άνθρακα, περιορίζεται η δηλητηριώδης δράση του. Εξάλλου, η ποσότητα του οξυγόνου που δεν αντιδρά με το CO , αντιδρά με το υδρογόνο. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται στην περίπτωση που η συγκέντρωση του CO κυμαίνεται από 10 έως 100 ppm.

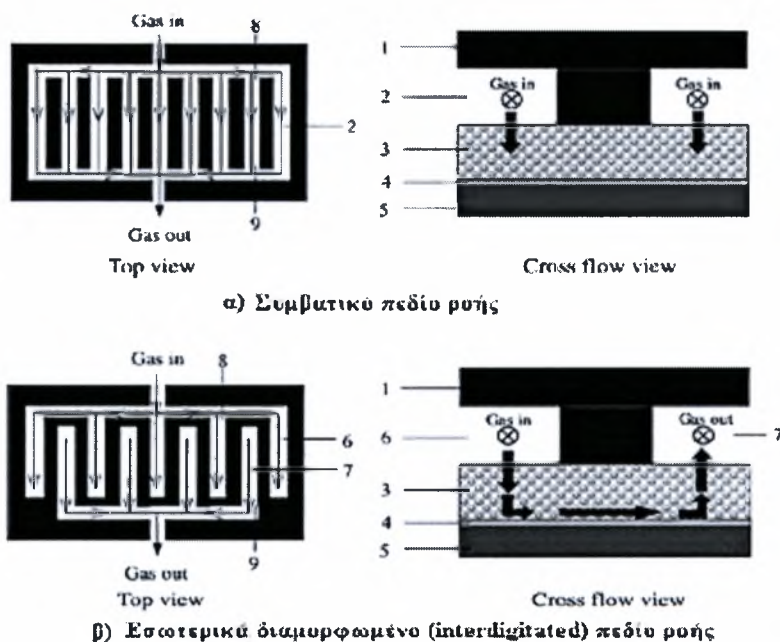
3.5 Διατάξεις Διασύνδεσης

Οι διατάξεις διασύνδεσης αποτελούν το τελικό τμήμα ενός απλού ηλεκτροχημικού στοιχείου και περικλείουν τη διάταξη μεμβράνης/ ηλεκτροδίων, MEA. Οι διατάξεις αυτές καλούνται διπολικοί δίσκοι (bipolar plates) και προσαρμόζονται εκατέρωθεν των ηλεκτροδίων. Η σχεδιάσή τους προσανατολίζεται στη μεγιστοποίηση της ηλεκτρικής ισχύος που λαμβάνεται από την κυψελίδα (Σχήμα 3.5.1). Ο βασικός στόχος που καλείται να επιτευχθεί κατά την σχεδιάσή τους είναι η μεγιστοποίηση της ηλεκτρικής ισχύος που μπορεί να αποδοθεί από την κυψελίδα. Η σπουδαιότητα των δίσκων αυτών έγκειται στο γεγονός ότι αποτελούν ουσιαστικά τον κύριο όγκο της κυψελίδας καυσίμου αφού το MEA είναι εξαιρετικά λεπτό, ενώ επιπλέον καλύπτουν το 80% της συνολικής μάζας τους. Στο εσωτερικό του διπολικού δίσκου υπάρχουν κανάλια, σε διάφορους γεωμετρικούς σχηματισμούς, μέσα από τα οποία διοχετεύονται τα αντιδρώντα στα ηλεκτρόδια και εξέρχονται τα προϊόντα, κυρίως νερό και θερμότητα.



Σχήμα 3.5.1 Διάφοροι τύποι διπολικών δίσκων [3].

Επιπλέον, διαμέσου των δίσκων άγονται τα ηλεκτρόνια που λαμβάνονται από την άνοδο προς ένα εξωτερικό κύκλωμα και στη συνέχεια επιστρέφουν διαμέσου του δίσκου της καθόδου στο κελί. Τα κανάλια ροής συνήθως έχουν πλάτος 1mm. Συνήθως, στα PEMFC η διάταξη των καναλιών στο επίπεδο του δίσκου ποικίλει. Οι δύο πιο συνηθισμένοι τύποι πεδίων ροής ανάλογα με τα κανάλια ροής στους διπολικούς δίσκους εμφανίζονται στο Σχήμα 3.5.2.



1. Συλλέκτης ρεύματος 2. Κανάλι αερίου 3. Στρώμα διάχυσης 4. Καταλύτης 5. Μembrάνη, 6. Κανάλι εισαγωγής καυσίμου 7. Κανάλι εξαγωγής καυσίμου 8. Είσοδος 9. Έξοδος

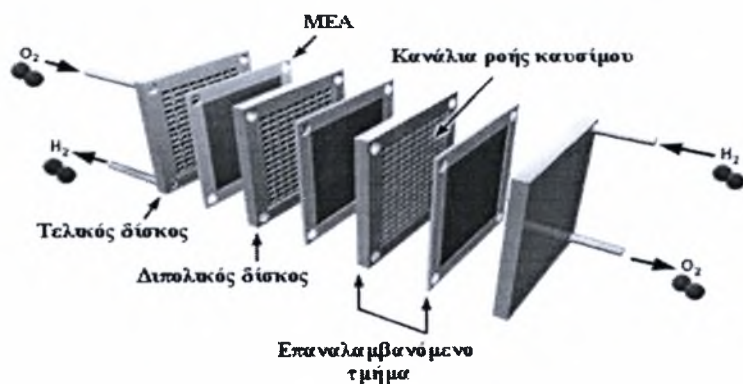
Σχήμα 3.5.2: σχηματική απεικόνιση των πεδίων ροής σε κυψελίδες τύπου PEM

Ο μηχανισμός μεταφοράς των αερίων διαμέσου του πεδίου ροής στο συμβατικό πεδίο ροής είναι η διάχυση. Αντίθετα, στο εσωτερικά διαμορφωμένο πεδίο ροής ο μηχανισμός μεταφοράς των αερίων είναι η εξαναγκασμένη συναγωγή. Όπως φαίνεται και

από το (Σχήμα 3.5.2) κάνοντας τα κανάλια εισόδου και εξόδου αερίου αδιέξοδα, μετατρέπεται η μεταφορά των αντιδρώντων / προϊόντων αερίων από μηχανισμό διάχυσης σε μηχανισμό εξαναγκασμένης συναγωγής με μειωμένο οριακό στρώμα διάχυσης αερίων πάνω από τον καταλύτη. Εφόσον η εξαναγκασμένη συναγωγή είναι πολύ ταχύτερη της διάχυσης, ο ρυθμός της αντίδρασης στον καταλύτη μπορεί να ενισχυθεί σημαντικά. Επιπλέον, η διατμητική δύναμη του αερίου ρεύματος, βοηθά στο να παρασυρθεί το περισσότερο από το υγρό νερό που είναι παγιδευμένο στα εσωτερικά στρώματα του ηλεκτροδίου μειώνοντας σημαντικά το πρόβλημα πλημμύρας του ηλεκτροδίου.

3.6 Ηλεκτροχημική Συστοιχία

Η σύνθεση μιας τυπικής ηλεκτροχημικής συστοιχίας PEMFC περιλαμβάνει πολλαπλά κελιά ή καλύτερα MEA, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους σε σειρά (Σχήμα 3.5.1). Η ανάγκη σύνδεσης προήλθε από τα χαμηλά επίπεδα ισχύος που λαμβάνονται από κάθε ένα απλό στοιχείο. Συγκεκριμένα, για τυπικές τιμές πυκνότητας ρεύματος (1 A/cm^2), δυναμικού ($0,7 \text{ V}$) και επιφάνειας του στοιχείου (500 cm^2), μια κυψελίδα PEMFC μπορεί να παράγει 350 W . Η πλειοψηφία, όμως, των εφαρμογών απαιτεί πολύ μεγαλύτερες τιμές ισχύος. Ενδεικτικά, για τη μέγιστη επιτάχυνση ενός αυτοκινήτου με κυψέλες καυσίμου, απαιτούνται $50\text{-}65 \text{ kW}$ ή συστοιχία $150\text{-}200$ απλών στοιχείων. Για να επιτευχθούν πρακτικά επίπεδα δυναμικού, οι κυψελίδες τοποθετούνται σε σειρά εξασφαλίζοντας καλή ηλεκτρική επαφή μεταξύ τους. Για την εφαρμογή τους, όμως, σε κινητές και φορητές μονάδες θα πρέπει να είναι ιδιαίτερα συμπαγείς. Έτσι, στα αυτοκίνητα, ο συνολικός όγκος της ηλεκτροχημικής συστοιχίας ανέρχεται στα 50 περίπου λίτρα ή $250\text{-}350 \text{ cm}^3$ ανά στοιχείο. Αναφέρεται ότι για μια κυψελίδα επιφάνειας 500 cm^2 αυτή η απαίτηση μεταφράζεται σε πάχος στοιχείου ίσο με $0.5\text{-}0.7 \text{ cm}$.

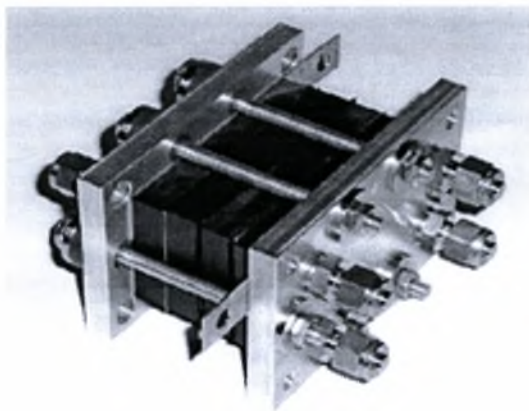


Σχήμα 3.6.1 Τυπική ηλεκτροχημική συστοιχία [14].

Οι δομές των στοιχείων και των συστοιχιών θα πρέπει να σχεδιάζονται κατάλληλα ώστε να υπάρχει η δυνατότητα απομάκρυνσης των προϊόντων της αντίδρασης που όπως γνωρίζουμε είναι το νερό και η θερμότητα.

Το δυναμικό εξόδου της συστοιχίας μετράται μεταξύ των διπολικών δίσκων και ισούται με το άθροισμα των δυναμικών των μεμονωμένων στοιχείων. Η τιμή του για κάθε στοιχείο σε ένα πρότυπο PEMFC αυτοκίνητο είναι περίπου 150-300V.

Οι ηλεκτροχημικές συστοιχίες, με υψηλές ενεργειακές δυνατότητες, καθιστούν την τεχνολογία των κελιών καυσίμου ιδιαίτερα προσιτή σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Μια συστοιχία, ανάλογα με τις απαιτήσεις σε ισχύ, μπορεί να αποτελείται από μερικά έως εκατοντάδες κελιά συνδεδεμένα σε σειρά. Για εφαρμογές που απαιτούν μεγάλα ποσά ηλεκτρικής ενέργειας, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν συνδυασμοί συστοιχιών σε σειρά ή σε παράλληλη σύνδεση.



Σχήμα 3.6.2: Φωτογραφία μιας ηλεκτροχημικής συστοιχίας [21].

Ανάπτυξη Μαθηματικού Μοντέλου

ΚΕΦΑΛΑΙΟ

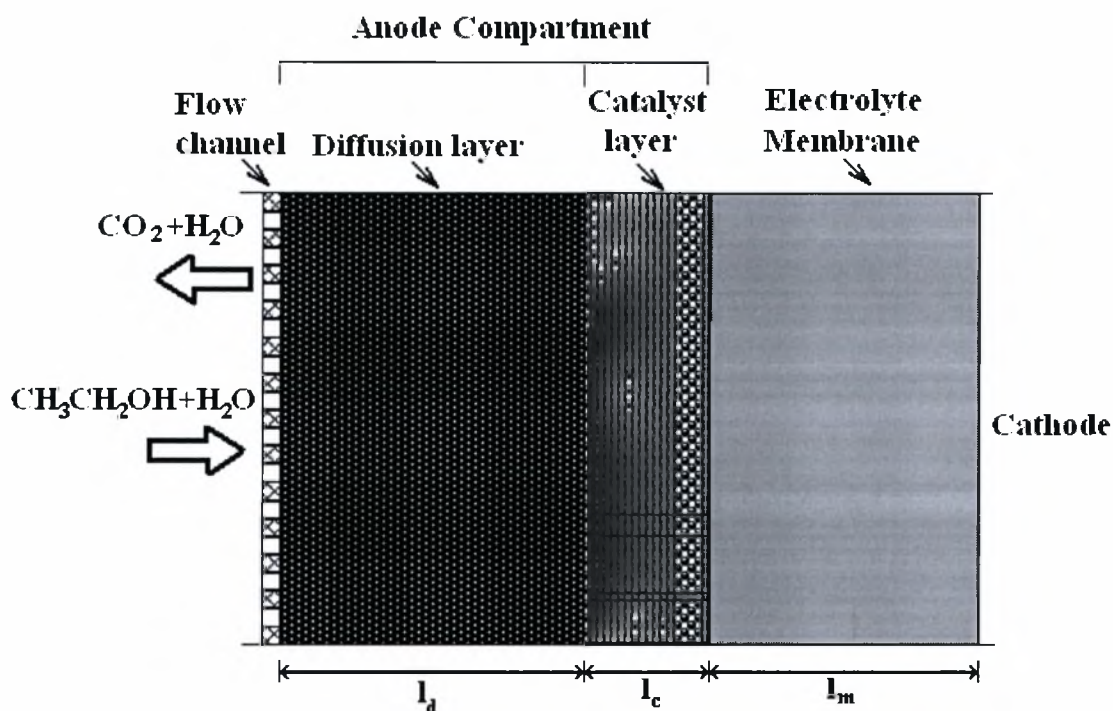
4

4.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα εργασία αναπτύχθηκε ένα μαθηματικό μοντέλο για την προσομοίωση της ανόδου μιας κυψελίδας καυσίμου με ηλεκτρολύτη πολυμερική μεμβράνη που τροφοδοτείται απ' ευθείας με καύσιμη αιθανόλη (DEFC). Το μοντέλο λαμβάνει υπόψη τη μεταφορά μάζας σε ολόκληρη την άνοδο και τη μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων, μαζί με τις επιδράσεις των κινητικών και ωμικών αντιστάσεων διαμέσου του καταλύτη. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος και υψηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης, η διαπερατότητα της αιθανόλης διαμέσω της πολυμερικής μεμβράνης (ethanol crossover) προκαλεί σοβαρά προβλήματα σε ένα DEFC.

Το μαθηματικό μοντέλο λαμβάνει υπόψη τα φαινόμενα μεταφοράς που λαμβάνουν μέρος στην επιφάνεια της ανόδου και στη μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων μαζί με τις

επιδράσεις των κινητικών και ωμικών αντιστάσεων διαμέσου του επιπέδου του καταλύτη. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος και υψηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης, η διαπερατότητα (crossover) της αιθανόλης διαμέσου της μεμβράνης προκαλεί σοβαρά προβλήματα για ένα κελί καυσίμου με απ' ευθείας τροφοδοσία αιθανόλης (DEFC). Η υπέρταση στην άνοδο και οι κατανομές του ρυθμού αντίδρασης στο επίπεδο του καταλύτη εξαρτώνται κυρίως από την αγωγιμότητα των πρωτονίων παρά από το συντελεστή διάχυσης της αιθανόλης. Αύξηση της πρωτονιακής αγωγιμότητας της πολυμερικής μεμβράνης έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης ενός DEFC.



Σχήμα 4.1.1: Σχηματική απεικόνιση της ανόδου του DEFC που χρησιμοποιήθηκε στο μοντέλο.

Στο Σχήμα 4.1.1 παρουσιάζεται η άνοδος ενός κελιού καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης απευθείας τροφοδοσίας αιθανόλης (DEFC). Το τμήμα της ανόδου μπορεί να διαχωριστεί σε τρεις περιοχές: α) Την περιοχή της μεμβράνης PEM, β) την ενεργή περιοχή του καταλύτη (στρώμα του καταλύτη) που προσφέρει το καταλυτικό τμήμα για την οξείδωση της αιθανόλης και γ) την περιοχή που γίνεται η διάχυση, το στρώμα διάχυσης, το οποίο αποτελείται από ένα πορώδες υλικό και το οποίο χαρακτηρίζεται από ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα.

Το στρώμα διάχυσης βρίσκεται δίπλα στο κανάλι ροής του καυσίμου και οι ανοιχτοί πόροι του αποτελούν διόδους μεταφοράς για την κατανομή των αντιδρώντων στο

στρώμα του καταλύτη και τη συλλογή του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) μέσα στο κανάλι ροής. Το υλικό που έχει ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα άγει τα ηλεκτρόνια που παράγονται στο επίπεδο του καταλύτη προς το συλλέκτη ρεύματος. Το επίπεδο του καταλύτη είναι σχηματισμένο ως ένα λεπτό φιλμ αγωγής πρωτονίων σε αέρια περιοχή (Nafion) και έναν καταλύτη που φέρει άνθρακα (Pt-Ru) ομοιόμορφα κατανεμημένο στην αέρια περιοχή. Τα πρωτόνια που απελευθερώνονται στο επίπεδο του καταλύτη, μεταφέρονται διαμέσω του PEM. Αξίζει να σημειωθεί ότι νερό και αιθανόλη μεταφέρονται διαμέσω του PEM μαζί με τα πρωτόνια.

Στην παρούσα εργασία η άνοδος του DEFC λειτουργεί κάτω από μόνιμες συνθήκες λειτουργίας (steady state). Η λειτουργία είναι επίσης ισοθερμική. Η άνοδος και η κάθοδος έχουν την ίδια πίεση. Οι εξισώσεις του μαθηματικού μοντέλου λαμβάνουν υπ' όψιν μία διάσταση (z άξονα) τόσο στην άνοδο όσο και στο PEM. Το αρχικό σημείο για την επίλυση των εξισώσεων τίθεται στην διεπιφάνεια μεταξύ του στρώματος διάχυσης και του στρώματος του καταλύτη. Το μοντέλο αλλά και οι παραδοχές για κάθε περιοχή ξεχωριστά θα περιγραφούν στη συνέχεια. Στον παρακάτω πίνακα γίνεται η δήλωση όλων των μεταβλητών που ελήφθησαν υπ' όψιν τόσο στις εξισώσεις, όσο και στο μαθηματικό μοντέλο.

Πίνακας 4.1.1 : Δήλωση μεταβλητών

A_n	: επιφάνεια ηλεκτροδίου που πραγματοποιείται η αντίδραση
C_{eth}	: τοπική συγκέντρωση αιθανόλης
C_{eth}^{an}	: συγκέντρωση της αιθανόλης στην άνοδο
C_{eth}^{cath}	: συγκέντρωση της αιθανόλης στην κάθοδο
C_{eth}^f	: συγκέντρωση τροφοδοτούμενης αιθανόλης
C_{eth}^{ref}	: συγκέντρωση αναφοράς της αιθανόλης
C_{eth}^s	: συγκέντρωση της αιθανόλης στην επιφάνεια του στρώματος διάχυσης
C_{eth}^0	: συγκέντρωση αιθανόλης στο $z = 0$ (mol/cm^3)
$\square C_{eth}$: παράγωγος της C_{eth} (mol/cm^4)
$\square^0 C_{eth}$: η τιμή της $\square C_{eth}$ που υπολογίζεται στο $z = 0$ (mol/cm^4)
$D_{eth}^{d,eff}$: αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης της αιθανόλης στο στρώμα διάχυσης (cm^2/s)
$D_{eth}^{c,eff}$: αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης της αιθανόλης στο στρώμα του καταλύτη (cm^2/s)

D_{eth}^d	: συντελεστής διάχυσης της αιθανόλης στο νερό (cm^2/s)
D_{eth}^m	: συντελεστής διάχυσης της αιθανόλης στο PEM (cm^2/s)
$D_{H_2O}^m$: συντελεστής διάχυσης του νερού στο PEM (cm^2/s)
F	: σταθερά του Faraday (96.500 C/mol)
i	: πρωτονιακή πυκνότητα ρεύματος
$i_{o,ref}$: πρωτονιακή πυκνότητα ρεύματος αναφοράς
i^0	: πρωτονιακή πυκνότητα ρεύματος στο $z = 0$ (A/cm^2)
\square \dot{i}	: παράγωγος του i (A/cm^2)
I	: πυκνότητα ρεύματος του κελιού (A/cm^2)
k^f	: συντελεστής μεταφοράς μάζας της αιθανόλης από το ρεύμα τροφοδοσίας στο στρώμα διάχυσης (cm/s)
k^d	: συντελεστής μεταφοράς μάζας στο στρώμα διάχυσης (cm/s)
k^m	: συντελεστής μεταφοράς μάζας της αιθανόλης στο PEM (cm/s)
K_m	: πρωτονιακή αγωγιμότητα του ιονομερούς.
K_m^{eff}	: αποτελεσματικός συντελεστής πρωτονιακής αγωγιμότητας στο στρώμα του καταλύτη (S/cm)
K_s^{eff}	: αποτελεσματική αγωγιμότητα της στερεάς φάσης στο στρώμα του καταλύτη (S/cm)
K_s	: ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα της στερεάς φάσης (Pt-Ru/C) (S/cm)
l_c	: πάχος του στρώματος του καταλύτη (cm)
l_d	: πάχος στρώματος διάχυσης (cm)
l_m	: πάχος του PEM (cm)
M_{H_2O}	: μοριακό βάρος του νερού (18gr/mol)
N_{eth}	: τοπικός ρυθμός αιθανόλης ($mol/cm^2 s$)
N_{eth}^d	: ρυθμός της αιθανόλης διαμέσου του στρώματος διάχυσης ($mol/cm^2 s$)
N_{eth}^m	: ρυθμός της αιθανόλης διαμέσου του PEM ($mol/cm^2 s$)
N_{diff}	: ρυθμός του νερού που οφείλεται στη διάχυση στο PEM ($mol/cm^2 s$)
N_{drag}	: ρυθμός του νερού που οφείλεται στην ηλεκτρο-οσμωτική δύναμη στο PEM ($mol/cm^2 s$)
N_{H_2O}	: τοπικός ρυθμός του νερού στο επίπεδο του καταλύτη ($mol/cm^2 s$)
$N_{H_2O}^d$: ρυθμός νερού διαμέσου του στρώματος διάχυσης ($mol/cm^2 s$)
$N_{H_2O}^m$: ρυθμός νερού διαμέσου του PEM ($mol/cm^2 s$)
N_T	: συνολικός ρυθμός αιθανόλης και νερού στο επίπεδο του καταλύτη ($mol/cm^2 s$)

R : παγκόσμια σταθερά αερίων (8.3144 J/(mol K))
 T : θερμοκρασία του κελιού (K)
 v^d : επιφανειακή ταχύτητα του νερού στο στρώμα διάχυσης (cm/s)
 v^m : επιφανειακή ταχύτητα του νερού στο PEM (cm/s)
 x_{eth} : γραμμομοριακό κλάσμα της αιθανόλης

Ελληνικοί χαρακτήρες

α_a : ανοδικός συντελεστής μεταφοράς
 γ : τάξη της αντίδρασης
 η : υπέρταση ανόδου (V)
 λ_{H_2O} : συντελεστής αντίστασης του νερού λόγω ηλεκτρο-όσμωσης
 ρ_{H_2O} : πυκνότητα του νερού (g/cm³)
 ϕ_m : τάση της αέριας φάσης (V)
 ϕ_s : τάση της ηλεκτρονικής αγωγιμότητας (V)

4.2 Μεταφορά αιθανόλης στο κανάλι ροής

Η συγκέντρωση της αιθανόλης στο κανάλι ροής στην άνοδο καλείται συγκέντρωση τροφοδοσίας (C_F). Η συγκέντρωση τροφοδοσίας μειώνεται όσο το υδάτινο μίγμα της αιθανόλης μεταφέρεται από το κανάλι ροής προς το στρώμα του καταλύτη. Καθώς η μεταβολή της συγκέντρωσης της αιθανόλης είναι μικρή κάτω από γενικές συνθήκες λειτουργίας, η συγκέντρωσή της στο κανάλι ροής θεωρείται σταθερή.

Το διοξείδιο του άνθρακα παράγεται στο ηλεκτρόδιο της ανόδου λόγω της ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Στη συνέχεια σχηματίζονται αέριες φυσαλίδες εξαιτίας της μέτριας διαλυτότητας του διοξειδίου του άνθρακα στο μίγμα αιθανόλης-νερού και απελευθερώνονται μέσα στο κανάλι ροής. Οι φυσαλίδες που απελευθερώνονται, αναμειγνύουν το υδατικό διάλυμα της αιθανόλης και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ύπαρξη ενός πιο πολύπλοκου φαινομένου μεταφοράς της αιθανόλης στο κανάλι ροής. Η μεταφορά της αιθανόλης από το κανάλι ροής στο επίπεδο διάχυσης μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση:

$$N_{eth}^d = k^f (C_{eth}^f - C_{eth}^s) \quad [4.2.1]$$

Όπου C_{eth}^f είναι η συγκέντρωση τροφοδοσίας της αιθανόλης, C_{eth}^s είναι η συγκέντρωση της αιθανόλης στην επιφάνεια του στρώματος διάχυσης και k^f είναι ο συντελεστής μεταφοράς μάζας. Η μεταφορά μάζας στο ηλεκτρόδιο μετρήθηκε από τους Fouad και Sedahmed [12]. Ο Scott [11] πρότεινε έναν εμπειρικό τύπο για τον υπολογισμό του συντελεστή μεταφοράς μάζας από το κανάλι ροής στο στρώμα διάχυσης:

$$k^f = 1.87 \times 10^{-4} \left(\frac{I}{0.003} \right)^{0.32} \quad [4.2.2]$$

όπου I είναι η πυκνότητα του ρεύματος που διαρρέει το κελί καυσίμου. Στην παρούσα εργασία η εξίσωση [4.2.2] χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό μεταφοράς της αιθανόλης από το κανάλι ροής στο στρώμα διάχυσης.

4.3 Μεταφορά μάζας στο στρώμα διάχυσης (diffusion layer)

Το στρώμα διάχυσης συνίσταται από ανενεργό άνθρακα και δεν αναμένεται καμία ηλεκτροχημική αντίδραση σε αυτήν την περιοχή. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο η ροή της αιθανόλης και του νερού παραμένουν σταθερές στη συγκεκριμένη περιοχή. Περνώντας διαμέσω του στρώματος διάχυσης το νερό καταναλώνεται μερικώς από την ηλεκτροχημική αντίδραση στο επίπεδο του καταλύτη. Το υπόλοιπο νερό στη συνέχεια μεταφέρεται μέσω του PEM (crossover) λόγω της ηλεκτρο-όσμωσης και της διάχυσης. Η ροή του νερού διαμέσω του στρώματος διάχυσης δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$N_{H_2O}^d = \frac{I}{12F} + N_{H_2O}^m \quad [4.3.1]$$

όπου F είναι η σταθερά του Faraday και $N_{H_2O}^m$ είναι η ροή του νερού διαμέσω του PEM, το οποίο υπολογίζεται παρακάτω.

Η μεταφορά μάζας της αιθανόλης μέσα στο στρώμα διάχυσης είναι συνδυασμός διάχυσης και συναγωγής και εκφράζεται από τη σχέση:

$$N_{eth}^d = -D_{eth}^{d,eff} \frac{dC_{eth}}{dz} + x_{Ceth} N_T \quad [4.3.2]$$

Όπου $D_{eth}^{d,eff}$ είναι ο αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης (effective diffusion coefficient) της αιθανόλης στο στρώμα διάχυσης, x_{Ceth} είναι το τοπικό γραμμομοριακό

κλάσμα της αιθανόλης και N_T είναι η συνολική ροή νερού και αιθανόλης. Ο αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης της αιθανόλης μπορεί να εξαχθεί από τον συντελεστή διάχυσης D_{eth}^d και το κενό μεταξύ που υπάρχει μέσα στο στρώμα διάχυσης void fraction (ϵ^d) χρησιμοποιώντας την διόρθωση του Bruggeman [14-16]

$$D_{eth}^{d,eff} = (\epsilon^d)^{3/2} D_{eth}^d \quad [4.3.3]$$

Επειδή η συγκέντρωση της αιθανόλης είναι πολύ μικρή στο υδατικό διάλυμα το οποίο χρησιμοποιείται στο κελί καυσίμου η συνολική ροή προσεγγίζεται ικανοποιητικά λαμβάνοντας υπόψη τη ροή μόνο του νερού και επομένως το τοπικό γραμμομοριακό κλάσμα της αιθανόλης μπορεί να προσεγγιστεί ικανοποιητικά από τον τύπο :

$$x_{C_{eth}} = \frac{C_{eth}}{C_{H_2O} + C_{eth}} = \frac{C_{eth}}{C_{H_2O}} = \frac{M_{H_2O} C_{eth}}{\rho_{H_2O}} \quad [4.3.4]$$

όπου M_{H_2O} και ρ_{H_2O} είναι το μοριακό βάρος και η πυκνότητα του νερού, αντίστοιχα. Άρα η εξίσωση [4.3.2] μπορεί να ξαναγραφεί ως εξής :

$$N_{eth}^d = -D_{eth}^{d,eff} \frac{dC_{eth}}{dz} + \frac{M_{H_2O} C_{eth}}{\rho_{H_2O}} N_{H_2O}^d \quad [4.3.5]$$

Κάνοντας την παραδοχή πως $D_{eth}^{d,eff}$ και ρ_{H_2O} είναι σταθερά η εξίσωση [4.3.5] μπορεί να λυθεί μέσα στο διάστημα $-l_d \leq z \leq 0$ και παίρνει την εξής μορφή :

$$N_{eth}^d = \frac{C_{eth}^s e^{v^d/k^d} - C_{eth}^o}{e^{v^d/k^d} - 1} v^d \quad [4.3.6]$$

Όπου $k^d = D_{eth}^{d,eff} / l^d$ είναι ο συντελεστής μεταφοράς μάζας μέσα στο στρώμα διάχυσης, C_{eth}^o είναι η συγκέντρωση της αιθανόλης στη διεπιφάνεια του στρώματος διάχυσης και του στρώματος του καταλύτη ($z < 0$) και $v^d = M_{H_2O} N_{H_2O} / \rho_{H_2O}$ είναι η ταχύτητα του νερού στο στρώμα διάχυσης.

Συνδυάζοντας την εξίσωση [4.2.1] με την εξίσωση [4.3.6] και αντικαθιστώντας τη C_{eth}^s με τη C_{eth}^f καταλήγουμε στην εξίσωση :

$$N_{eth}^d = \frac{C_{eth}^f e^{v^d/k^d} - C_{eth}^o}{e^{v^d/k^d} ((v^d/k^d) + 1) - 1} v^d \quad [4.3.7]$$

4.4 Στρώμα καταλύτη (catalyst layer)

Ο ρυθμός της ηλεκτροχημικής αντίδρασης στο στρώμα του καταλύτη μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση Butler-Volmer. Η εξίσωση απλοποιείται ώστε να καταλήξουμε στην εξίσωση του Tafel χρησιμοποιώντας τη συγκέντρωση της αιθανόλης οπότε καταλήγουμε στην εξής εξίσωση :

$$\frac{di}{dz} = A_v i_{o,ref} \left(\frac{C_{eth}}{C_{eth}^{ref}} \right)^{\gamma} \exp \left(\frac{12a_{\pm} F \eta}{RT} \right) \quad [4.4.1]$$

όπου i είναι η τοπική πυκνότητα του ρεύματος, A_v είναι η επιφάνεια του ηλεκτροδίου όπου πραγματοποιείται η αντίδραση, $i_{o,ref}$ η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής, γ είναι η τάξη της αντίδρασης, C_{eth} είναι η τοπική συγκέντρωση της αιθανόλης στο επίπεδο του καταλύτη, C_{eth}^{ref} η συγκέντρωση αναφοράς της αιθανόλης που σχετίζεται με το $i_{o,ref}$, α_a ο ανοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου και η , είναι η υπέρταση ανόδου.

Σε αυτήν την περιοχή και η αιθανόλη και το νερό κινούνται στη z-διεύθυνση λόγω της διάχυσης και της ηλεκτρο-οσμωτικής δύναμης. Η μεταφορά αιθανόλης στο επίπεδο του καταλύτη είναι παρόμοια με τη μεταφορά αιθανόλης στο στρώμα διάχυσης, οπότε η τοπική ροή της μπορεί να δοθεί από τον εξής τύπο:

$$N_{eth} = -D_{eth}^{c,eff} \frac{dC_{eth}}{dz} + \frac{M_{H_2O} C_{eth}}{\rho_{H_2O}} N_{H_2O} \quad [4.4.2]$$

όπου $D_{eth}^{c,eff}$ είναι ο αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης της αιθανόλης στο επίπεδο του καταλύτη και N_{H_2O} είναι η τοπική ροή του νερού. Το ισοζύγιο συστατικού για το νερό δίνει:

$$N_{H_2O} = \frac{I-i}{12F} + N_{H_2O}^m \quad [4.4.3]$$

Η ροή της αιθανόλης στο επίπεδο του καταλύτη μειώνεται κατά τη διεύθυνση του z άξονα εξ' αιτίας της οξειδωσης της πάνω από τον καταλύτη και κατά συνέπεια έχουμε το ισοζύγιο μάζας για την αιθανόλη που δίνεται από τον εξής τύπο :

$$\frac{dN_{\text{eth}}}{dz} = -\frac{1}{12F} \frac{di}{dz} \quad [4.4.4]$$

Η υπέρταση ανόδου σε οποιοδήποτε σημείο μέσα στο επίπεδο του καταλύτη δίνεται ως εξής :

$$\eta(z) = \varphi_s(z) - \varphi_m(z) \quad [4.4.5]$$

όπου $\varphi_s(z)$ είναι το δυναμικό της φάσης της ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας στο επίπεδο του καταλύτη (π.χ. το στερεό τμήμα που περιλαμβάνει μέρη από άνθρακα και από καταλύτη) και $\varphi_m(z)$ είναι το δυναμικό της φάσης ιονισμού. Τόσο το δυναμικό της ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας $\varphi_s(z)$ όσο και το δυναμικό της φάσης ιονισμού $\varphi_m(z)$ μειώνονται κατά την z διεύθυνση και ο νόμος του Ohm για κάθε φάση μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$\frac{d\varphi_s}{dz} = -\frac{1}{K_s^{\text{eff}}} (I - i) \quad [4.4.6]$$

$$\frac{d\varphi_m}{dz} = -\frac{1}{K_m^{\text{eff}}} i \quad [4.4.7]$$

όπου K_s^{eff} , K_m^{eff} υποδηλώνουν τις αποτελεσματικές αγωγιμότητες (effective conductivities) της στερεάς φάσης και της φάσης ιονισμού αντίστοιχα. Ως εκ τούτου το εύρος της υπέρτασης ανόδου μέσα στο στρώμα του καταλύτη δίνεται από την εξίσωση:

$$\frac{d\eta}{dz} = \left(\frac{1}{K_m^{\text{eff}}} + \frac{1}{K_s^{\text{eff}}} \right) i - \frac{1}{K_s^{\text{eff}}} I \quad [4.4.8]$$

4.5 Μεταφορά μάζας στο PEM

Η μεταφορά νερού διαμέσω του PEM είναι το αποτέλεσμα τόσο της διάχυσης όσο και της ηλεκτρο-οσμωτικής δύναμης. Άρα δίνεται ως εξής:

$$N_{\text{H}_2\text{O}}^m = N_{\text{drag}} + N_{\text{diff}} \quad [4.5.1]$$

όπου N_{drag} είναι η ροή του νερού που οφείλεται στην ηλεκτρο-οσμωτική δύναμη η οποία σε σταθερή θερμοκρασία λειτουργίας του κελιού είναι ανάλογη της πυκνότητας του ρεύματος του κελιού (I) και δίνεται από τον τύπο :

$$N_{\text{drag}} = \lambda_{\text{H}_2\text{O}} \frac{I}{F} \quad [4.5.2]$$

όπου $\lambda_{\text{H}_2\text{O}}$ είναι ο συντελεστής της ηλεκτρο-οσμωτικής δύναμης του νερού, ο οποίος για ένα πλήρως ενυδατωμένο PEM εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία. Το N_{diff} εξαρτάται από το βαθμό συγκέντρωσης του νερού στο PEM και μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$N_{\text{diff}} = D_{\text{H}_2\text{O}}^m \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{an}} - C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cath}}}{l_m} \quad [4.5.3]$$

όπου το $D_{\text{H}_2\text{O}}^m$ είναι ο συντελεστής διάχυσης του νερού στο PEM, l_m είναι το πάχος του PEM, $C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{an}}$ και $C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cath}}$ είναι η συγκέντρωση του νερού στην άνοδο και στην κάθοδο αντίστοιχα. Μπορούμε να κάνουμε την παραδοχή, ότι η άνοδος είναι πλήρως κορεσμένη σε νερό. Κάνουμε επίσης την παραδοχή πως η άνοδος και η κάθοδος είναι πλήρως ενυδατωμένες έτσι ώστε να παραλείψουμε τη μεταφορά νερού λόγω διάχυσης και έτσι η ροή του νερού μέσω της μεμβράνης δίνεται από τον τύπο:

$$N_{\text{H}_2\text{O}}^m \cong \lambda_{\text{H}_2\text{O}} \frac{I}{F} \quad [4.5.4]$$

Η αιθανόλη μεταφέρεται διαμέσω του PEM με παρόμοιο τρόπο όπως μεταφέρεται μέσω του στρώματος διάχυσης, έτσι η ροή της αιθανόλης διαμέσω του PEM (δηλαδή το crossover της αιθανόλης) μπορεί να περιγραφεί με έναν παρόμοιο τρόπο όπως στην εξίσωση [4.3.6]

$$N_{\text{eth}}^m = \frac{C_{\text{eth}}^{\text{an}} e^{v^m/k^m} - C_{\text{eth}}^{\text{cath}}}{e^{v^m/k^m} - 1} v^m \quad [4.5.5]$$

όπου $k^m = D_{\text{eth}}^m / l_m$ είναι ο συντελεστής μεταφοράς μάζας της αιθανόλης στο PEM, $v^m = M_{\text{H}_2\text{O}} N_{\text{H}_2\text{O}}^m / \rho_{\text{H}_2\text{O}}$ είναι η επιφανειακή ταχύτητα του νερού μέσα στο PEM, $C_{\text{eth}}^{\text{an}}$ και $C_{\text{eth}}^{\text{cath}}$ είναι οι συγκεντρώσεις της αιθανόλης τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο αντίστοιχα. Λόγω της οξείδωσης και της εξάτμισης η συγκέντρωση της αιθανόλης στην κάθοδο είναι μικρή οπότε μπορούμε να την θέσουμε ίση με μηδέν και έτσι η εξίσωση 22

μετασχηματίζεται στην εξής:

$$N_{eth}^m = \frac{C_{eth}^{an} e^{v^m/k^m}}{e^{v^m/k^m}} v^m \quad [4.5.6]$$

4.6 Διαδικασία επίλυσης

Παραγωγίζοντας την εξίσωση [4.4.2] ως προς το z και συνδυάζοντας την με τις εξισώσεις [4.4.3] και [4.4.4] έχουμε:

$$D_{eth}^{c,eff} \frac{d^2 C_{eth}}{dz^2} = \frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} \left(\frac{1-i}{12F} + N_{H_2O}^m \right) \frac{dC_{eth}}{dz} + \left(1 - \frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} C_{eth} \right) \frac{1}{12F} \frac{di}{dz} \quad [4.7.1]$$

Στη συνέχεια παραγωγίζοντας την εξίσωση [4.4.1] ως προς το z και αντικαθιστώντας το dh/dz από την εξίσωση [4.4.8] έχουμε :

$$\frac{d^2 i}{dz^2} = \left\{ \frac{\gamma}{C_{eth}} \frac{dC_{eth}}{dz} + \frac{12a_a F}{RT} \left[\left(\frac{1}{K_m^{eff}} + \frac{1}{K_s^{eff}} \right) i - \frac{1}{K_s^{eff}} \right] \right\} \frac{di}{dz} \quad [4.7.2]$$

Υπάρχουν δύο εξαρτημένες μεταβλητές, i και C_{eth} , που εμπλέκονται σε δύο εξισώσεις δεύτερης τάξης, τις εξισώσεις [4.7.1], [4.7.2]. Αυτές οι δύο εξισώσεις μπορούν να μετατραπούν σε ένα τετραπλό σύστημα με εξισώσεις πρώτης τάξεως που είναι οι εξής:

$$\frac{di}{dz} = i^{\square} \quad [4.7.3]$$

$$\frac{dC_{eth}}{dz} = C_{eth}^{\square} \quad [4.7.4]$$

$$\frac{di^{\square}}{dz} = \left\{ \frac{\gamma}{C_{eth}} C_{eth}^{\square} + \frac{12a_a F}{RT} \left(\frac{1}{K_m^{eff}} + \frac{1}{K_s^{eff}} \right) i^{\square} - \frac{12a_a F}{RT} \frac{1}{K_s^{eff}} \right\} i^{\square} \quad [4.7.5]$$

$$\frac{dC_{eth}^{\square}}{dz} = \frac{M_{H_2O}}{D_{eth}^{c,eff} \rho_{H_2O}} \left(\frac{1-i^{\square}}{12F} + N_{H_2O}^m \right) C_{eth}^{\square} + \left(1 - \frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} C_{eth}^{\square} \right) \frac{1}{D_{eth}^{c,eff} 12F} i^{\square} \quad [4.7.6]$$

όπου i^{\square} και C_{eth}^{\square} είναι οι πρώτες παράγωγοι των i και C_{eth} αντίστοιχα.

Τέσσερις εξισώσεις παρουσιάζονται για τις τέσσερις εξαρτημένες μεταβλητές: i , i^0 , C_{eth} , C_{eth}^0 . Αν οι τιμές τους στο $z = 0$ (δηλ. $i^0, i^0, C_{eth}^0, C_{eth}^0$) καθορίζονται από το μη γραμμικό πρώτης τάξεως πρόβλημα αρχικών τιμών μπορεί να επιλυθεί χρησιμοποιώντας αριθμητικές μεθόδους όπως την μέθοδο Runge-Kutta [17]

Το στρώμα διάχυσης είναι ιοντικά απομονωμένο, έτσι ώστε η πρωτονιακή πυκνότητα ρεύματος να είναι μηδέν στη διεπιφάνεια στρώματος διάχυσης και στρώματος του καταλύτη.

$$i^0 = 0 \quad [4.7.7]$$

Συνδυάζοντας το ισοζύγιο συστατικού για την αιθανόλη, βρίσκουμε πως η ροή της αιθανόλης στην διεπιφάνεια στρώματος διάχυσης και στρώματος καταλύτη είναι ίση με τη ροή της αιθανόλης στο στρώμα διάχυσης N_{eth}^d και έτσι καταλήγουμε στην εξής εξίσωση:

$$N_{eth}^d = -D_{eth}^{c,eff} C_{eth}^0 + \frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} C_{eth}^0 \left(N_{H_2O}^m + \frac{I}{12F} \right) \quad [4.7.8]$$

Εξισώνοντας τις εξισώσεις [4.7.8] και [4.7.9] παρατηρούμε ότι το C_{eth}^0 σχετίζεται με το C_{eth}^0 και γι' αυτό υπάρχουν μόνο δύο αρχικές τιμές να καθοριστούν και αφορούν τα i^0 και C_{eth}^0 .

Στη διεπιφάνεια στρώματος καταλύτη και PEM, η πρωτονιακή πυκνότητα ρεύματος πρέπει να είναι ίση με την πυκνότητα του ρεύματος (I) της κυψελίδας καυσίμου. Επιπρόσθετα η ροή της αιθανόλης διαμέσω της διεπιφάνειας στρώματος καταλύτη και στρώματος διάχυσης καταναλώνεται μερικώς στο στρώμα του καταλύτη και το υπόλοιπο μεταφέρεται μέσω του PEM, που είναι γνωστό ως διαπερατότητα της αιθανόλης. Οι τιμές που θα επιλεγούν πρέπει να ικανοποιούν τις ακόλουθες συνθήκες:

$$i(l_c) = I \quad [4.7.9]$$

$$N_{eth}^m + \frac{I}{12F} = -D_{eth}^{c,eff} C_{eth}^0 + \frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} C_{eth}^0 \left(N_{H_2O}^m + \frac{I}{12F} \right) \quad [4.7.10]$$

όπου η διαπερατότητα της αιθανόλης N_{eth}^m υπολογίζεται από την εξίσωση 4.5.6. Καταλήγουμε έτσι σε ένα πρόβλημα αρχικών τιμών.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

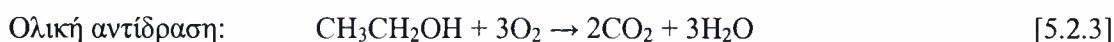
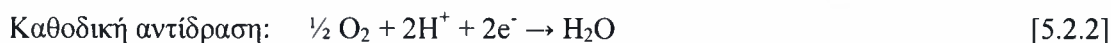
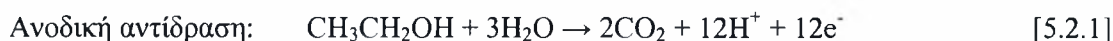
5.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο παρατίθενται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το μαθηματικό μοντέλο και αφορούν στη διαπερατότητα της αιθανόλης και στην υπέρταση της κυψελίδας συναρτήσει διαφόρων παραγόντων. Επιπλέον παρουσιάζονται διαγράμματα στα οποία γίνεται σύγκριση μεταξύ των πειραματικών και των υπολογιστικών αποτελεσμάτων, όπου αυτό είναι εφικτό. Τέλος, γίνεται εκτενής σχολιασμός των αποτελεσμάτων της κάθε κατηγορίας χωριστά, για την καλύτερη κατανόηση, αλλά και επεξήγηση των φαινομένων που μελετούνται.

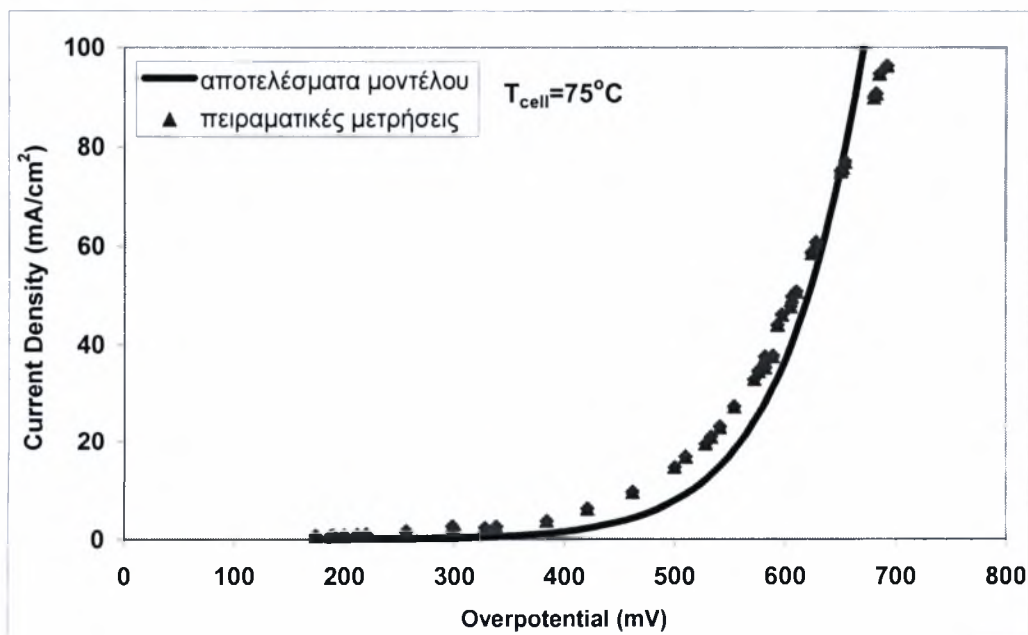
5.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

5.2.1 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΡΕΥΜΑΤΟΣ – ΤΑΣΗΣ

Στα Σχήματα 5.2.1-5.2.3 γίνεται σύγκριση των τιμών της υπέρτασης ανόδου που προέκυψαν από το μαθηματικό μοντέλο και των τιμών που προέκυψαν από τα πειραματικά δεδομένα [57]. Τα πειραματικά δεδομένα αφορούν σε μια κυψελίδα καυσίμου, όπου ηλεκτρικό δυναμικό επιβαλλόταν και οι αντίστοιχες τιμές της πυκνότητας του ρεύματος καταγράφονταν. Στην άνοδο της κυψελίδας τροφοδοτούταν υδατικό διάλυμα αιθανόλης, ενώ η κάθοδος τροφοδοτούταν συνεχώς με καθαρό υδρογόνο. Η συγκέντρωση της τροφοδοτούμενης αιθανόλης ήταν 1M. Οι εξισώσεις που περιγράφουν τις αντιδράσεις στην άνοδο και την κάθοδο είναι οι εξής:

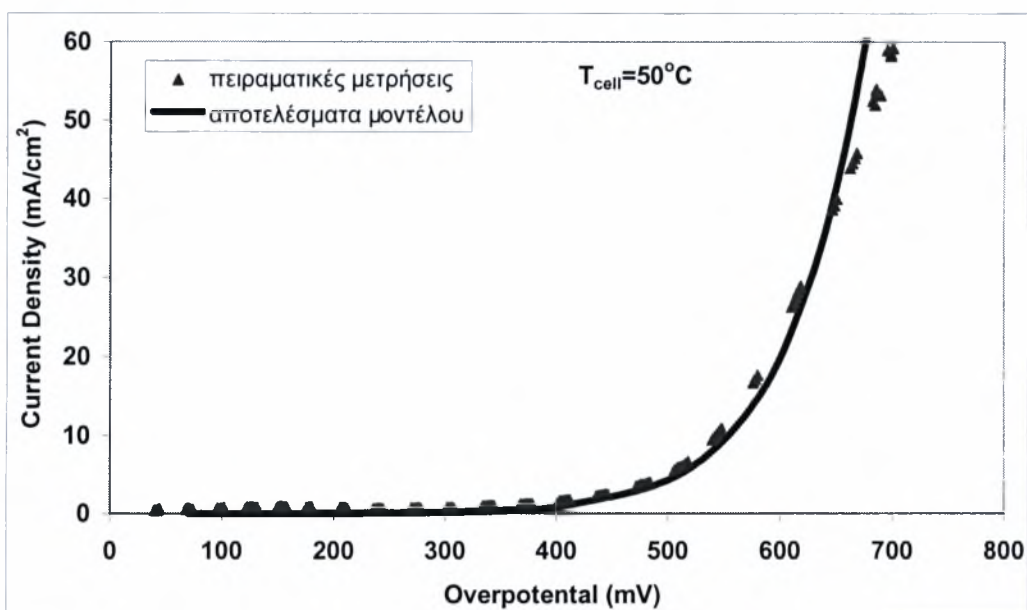


Από τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις είναι προφανές ότι υδρογόνο παράγεται μέσω της αναμόρφωσης της αιθανόλης στην άνοδο.

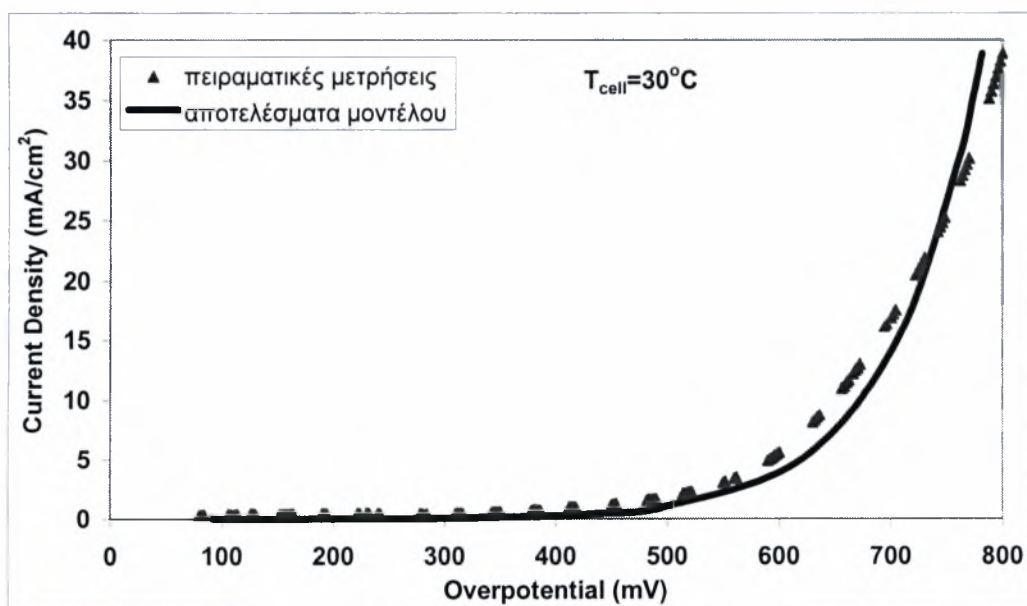


Σχήμα 5.2.1: Ανοδική υπέρταση DEFC. Πειραματικές συνθήκες: $T_{\text{cell}} = 75^\circ\text{C}$, $C_{\text{F, EtOH}} = 1\text{M}$ [57].

Η συγκέντρωση της αιθανόλης στην κάθοδο είναι αρκετά μικρή και αυτό έχει ως αποτέλεσμα η υπέρταση της ανόδου να μπορεί να εκφραστεί η διαφορά μεταξύ της συνολικής υπέρτασης του κελιού μείον την ωμική υπέρταση που οφείλεται στην αντίσταση της μεμβράνης. Αυτό είναι εύκολα αντιληπτό από την εξίσωση $V = \eta_a + \eta_c + \eta_R$, που περιγράφει το πώς προκύπτει η συνολική υπέρταση της κυψελίδας, αν απλοποιηθεί ο όρος η_c , οπότε $\eta_a = V - \eta_R$.



Σχήμα 5.2.2: Ανοδική υπέρταση DEFC. Πειραματικές συνθήκες: $T_{cell} = 50^\circ\text{C}$, C_F , $C_{F, EtOH} = 1\text{M}$ [57].



Σχήμα 5.2.3: Ανοδική υπέρταση DEFC. Πειραματικές συνθήκες: $T_{cell} = 30^\circ\text{C}$, C_F , $C_{F, EtOH} = 1\text{M}$ [57].

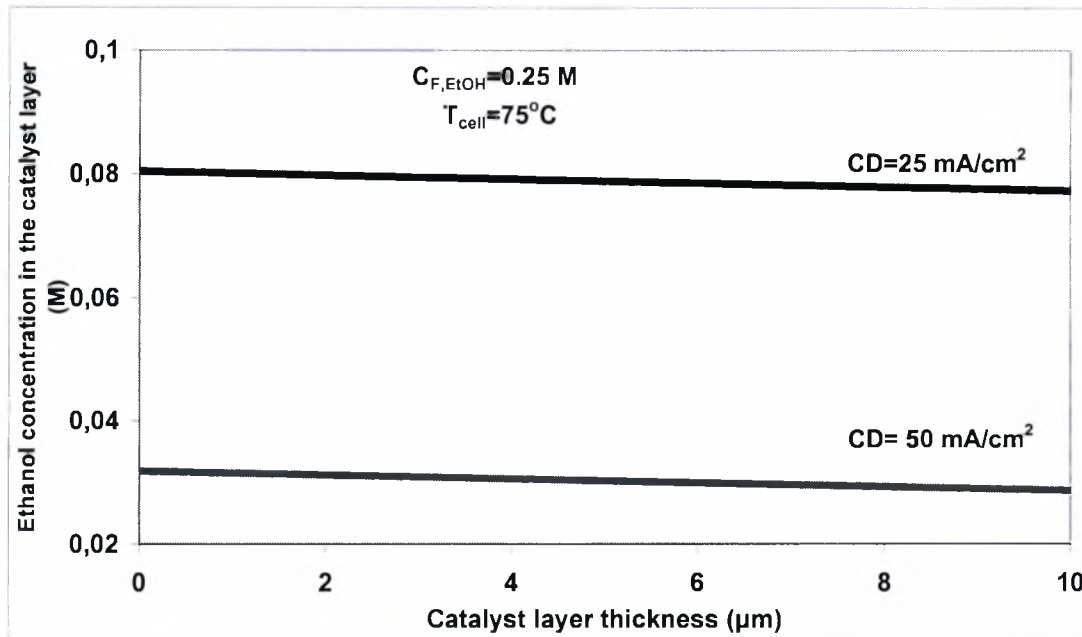
Σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος δεν παρατηρείται πλήρης ταύτιση των αποτελεσμάτων, κάτι το οποίο οφείλεται στην υπόθεση που έγινε και αφορούσε την εξίσωση του Tafel. Πιο συγκεκριμένα δε λήφθηκε υπόψη ο όρος της συγκέντρωσης της αιθανόλης στην κάθοδο όπως φαίνεται από την εξίσωση 4.4.1. Επιπρόσθετα, παρατηρείται πως η υπέρταση αυξάνει εκθετικά με την αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος για τιμές πάνω από 400mV για όλες τις θερμοκρασίες λειτουργίας του κελιού. Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για την εύρεση αυτών των αποτελεσμάτων παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 5.2.1: Παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για τα Σχήματα 5.2.1-5.2.3

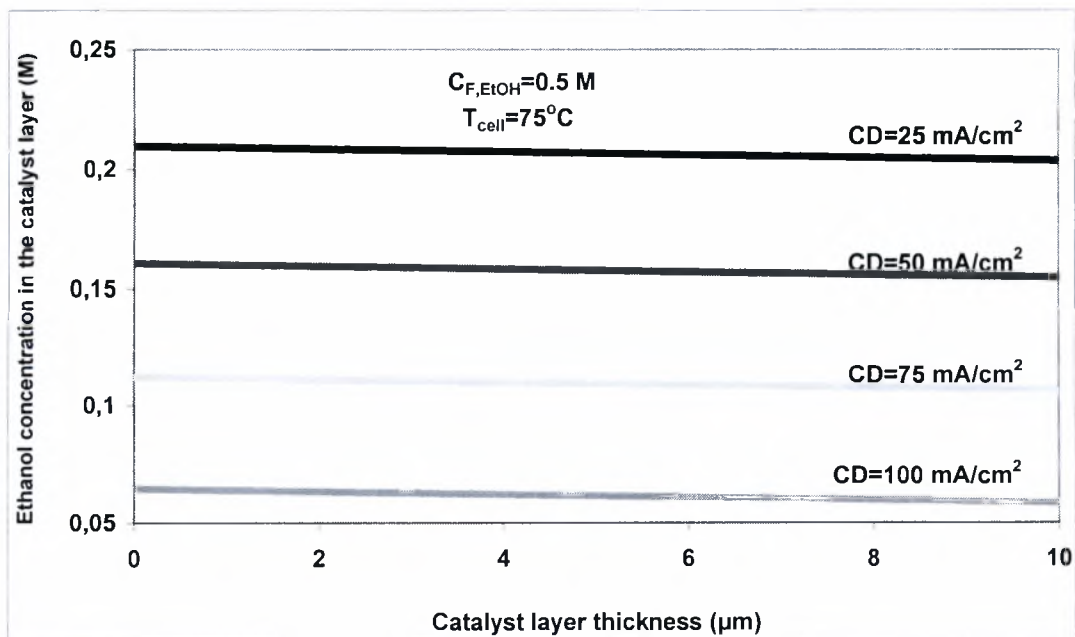
T (°C)	I_0	α_a	A_v (cm ²)	γ
30	0.34805	0.0285	5	0.25
50	0.39917	0.0365	5	0.25
75	0.68331	0.040	5	0.25

5.2.2 Προβλεπόμενη συγκέντρωση της αιθανόλης μέσα στον καταλύτη.

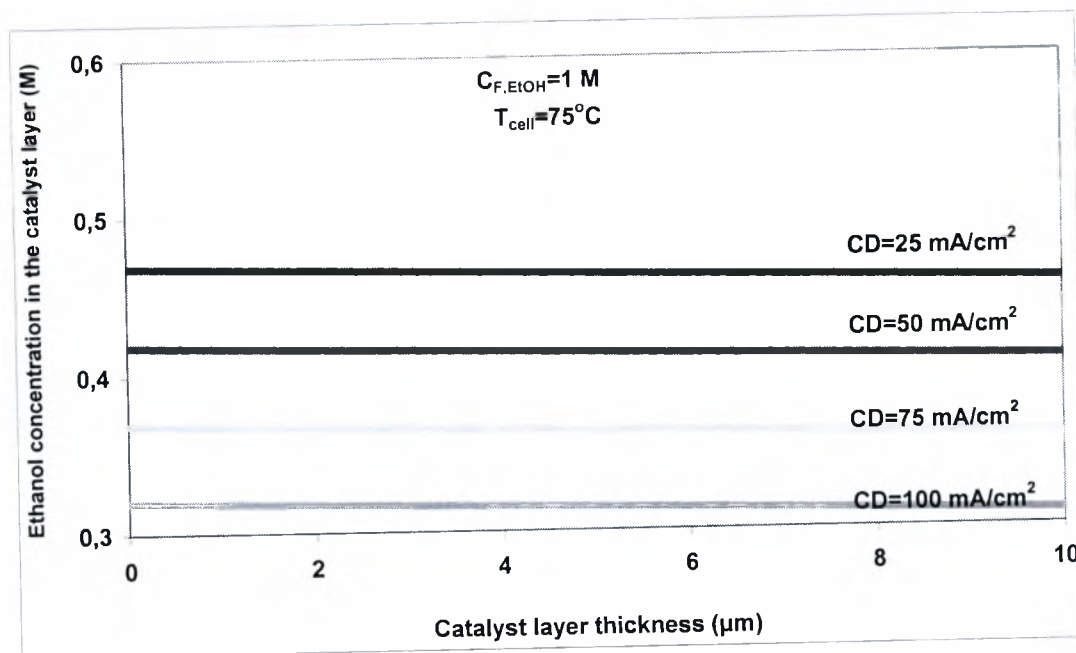
Στο παρόν υποκεφάλαιο μελετάται η επίδραση του πάχους του καταλύτη στη συγκέντρωση της αιθανόλης. Στα σχήματα 5.2.4-5.2.11 παρουσιάζεται η πρόβλεψη της συγκέντρωσης της αιθανόλης μέσα στον καταλύτη για διάφορες τιμές πυκνότητας ρεύματος, σε θερμοκρασία λειτουργίας του κελιού 75 °C.



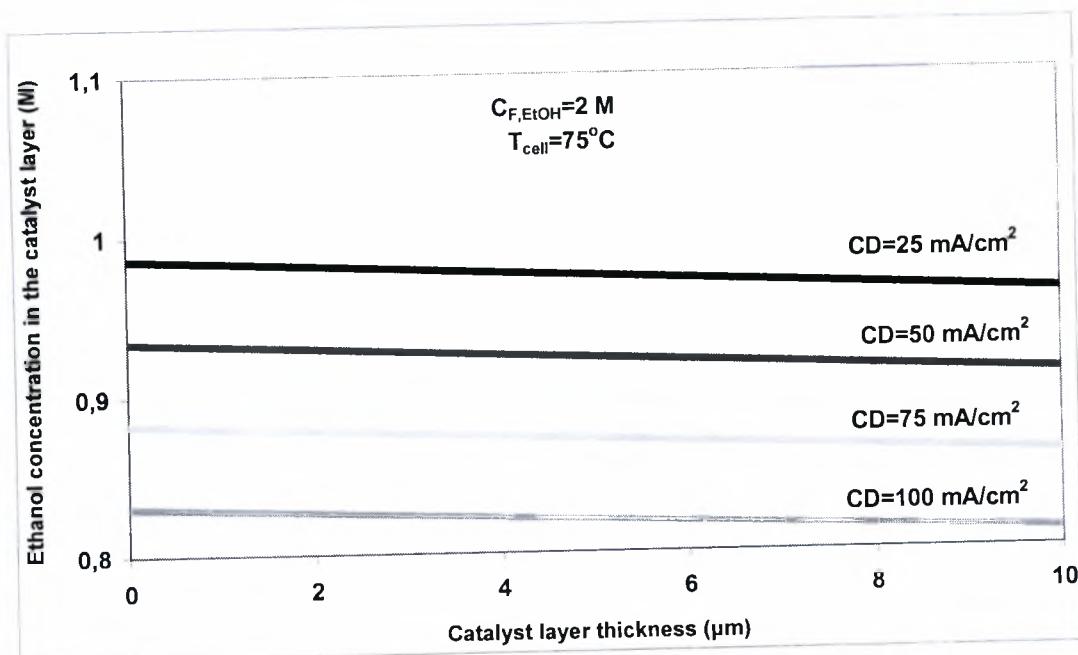
Σχήμα 5.2.4: Προβλεπόμενη συγκέντρωση αιθανόλης μέσα στον καταλύτη για διάφορες πυκνότητες ρεύματος, $C_{F,EtOH} = 0.25 \text{ M}$.



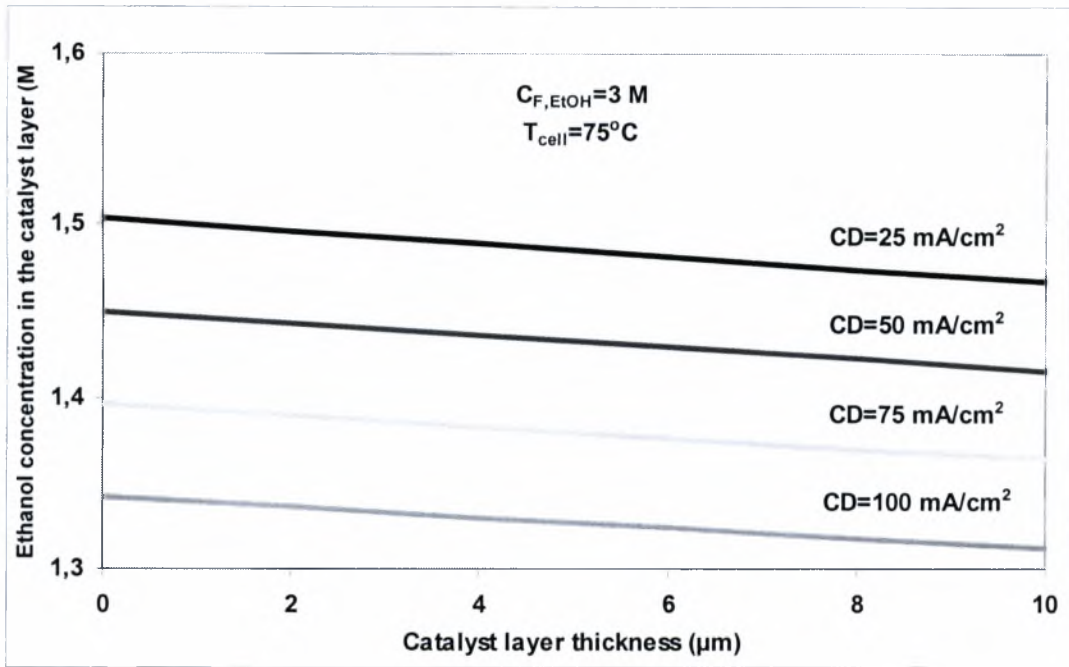
Σχήμα 5.2.5: Προβλεπόμενη συγκέντρωση αιθανόλης μέσα στον καταλύτη για διάφορες πυκνότητες ρεύματος, $C_{F,EtOH} = 0.5 \text{ M}$.



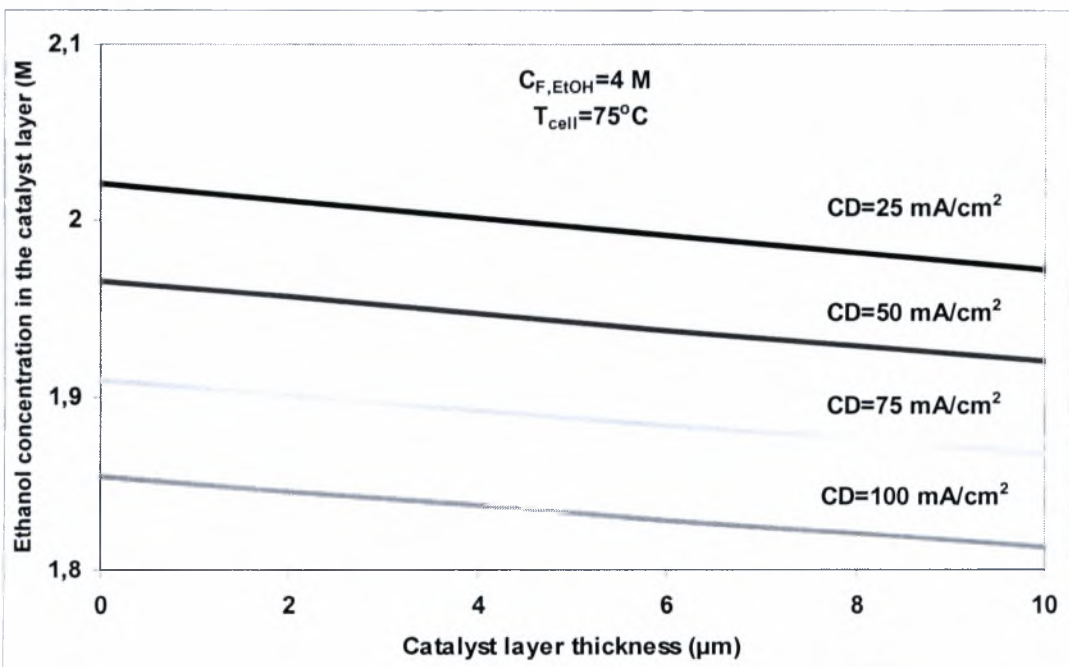
Σχήμα 5.2.6: Προβλεπόμενη συγκέντρωση αιθανόλης μέσα στον καταλύτη για διάφορες πυκνότητες ρεύματος, $C_{F, \text{EtOH}} = 1 \text{ M}$.



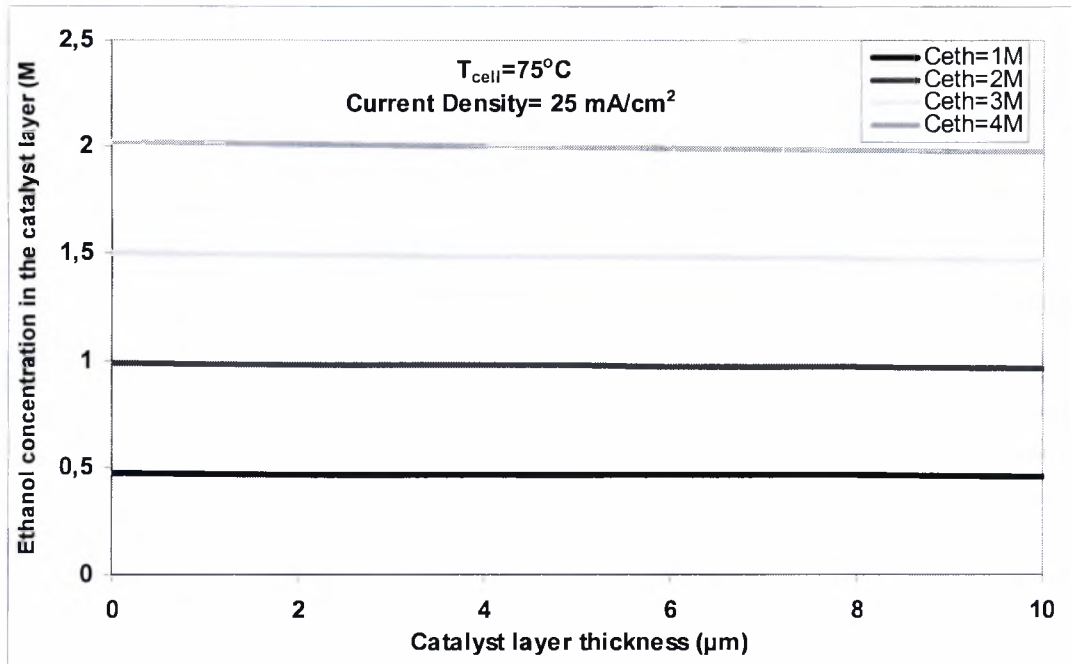
Σχήμα 5.2.7: Προβλεπόμενη συγκέντρωση αιθανόλης μέσα στον καταλύτη για διάφορες πυκνότητες ρεύματος, $C_{F, \text{EtOH}} = 2 \text{ M}$.



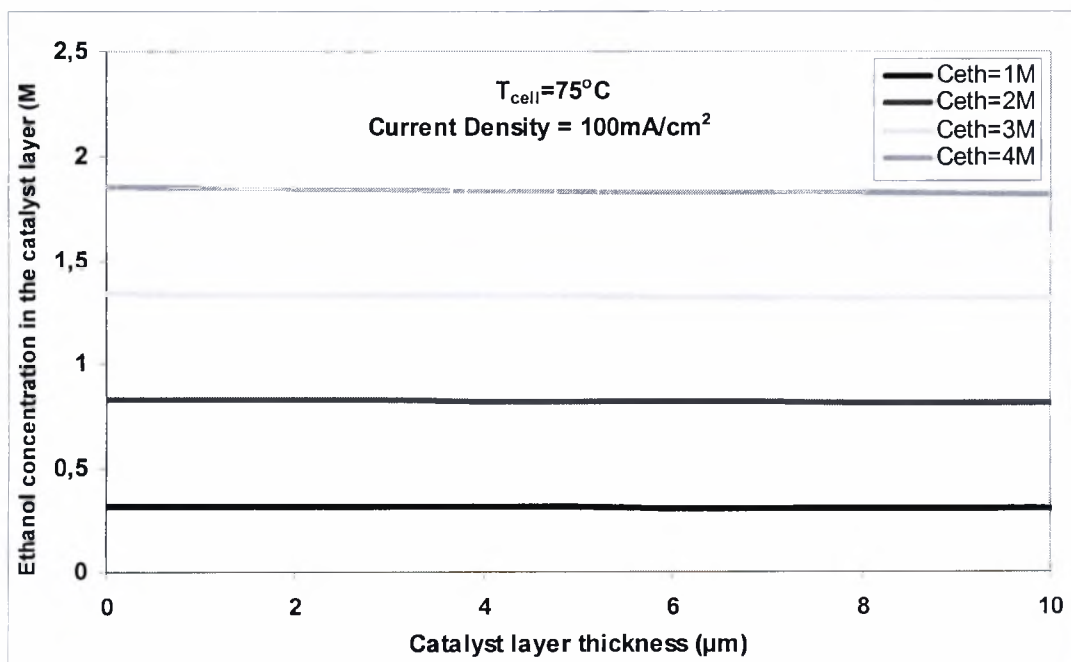
Σχήμα 5.2.8: Προβλεπόμενη συγκέντρωση αιθανόλης μέσα στον καταλύτη για διάφορες πυκνότητες ρεύματος, $C_{F, \text{EtOH}} = 3 \text{ M}$.



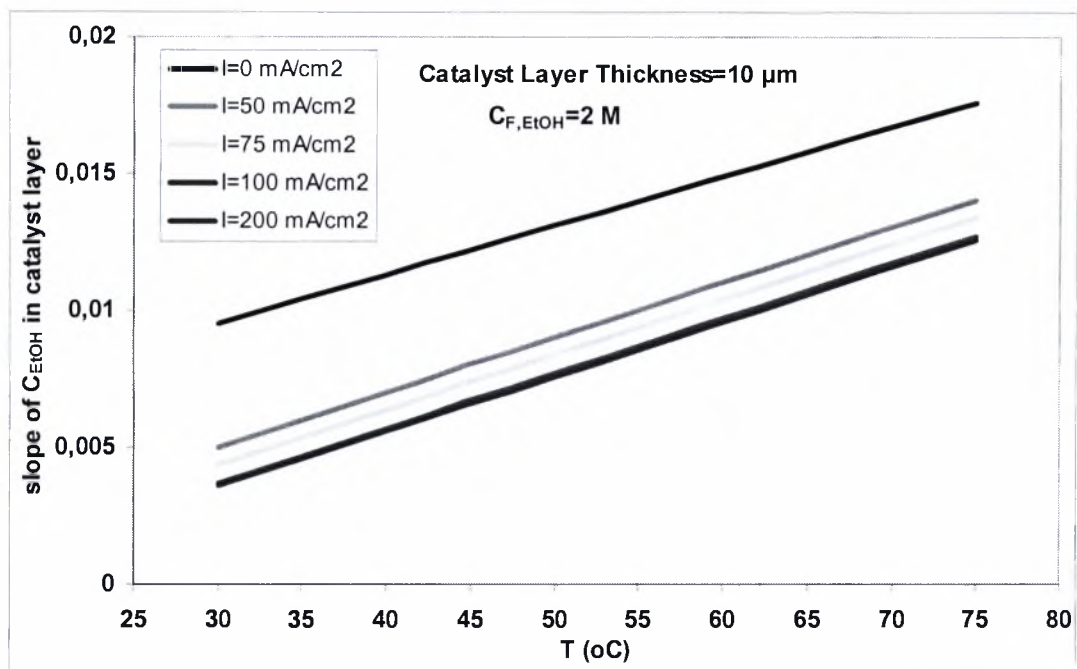
Σχήμα 5.2.9: Προβλεπόμενη συγκέντρωση αιθανόλης μέσα στον καταλύτη για διάφορες πυκνότητες ρεύματος $C_{F, \text{EtOH}} = 4 \text{ M}$.



Σχήμα 5.2.10: Προβλεπόμενη συγκέντρωση αιθανόλης μέσα στον καταλύτη για διάφορες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας, $Current\ Density=25\ mA/cm^2$.



Σχήμα 5.2.11: Προβλεπόμενη συγκέντρωση αιθανόλης μέσα στον καταλύτη για διάφορες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας και $Current\ Density=100\ mA/cm^2$.



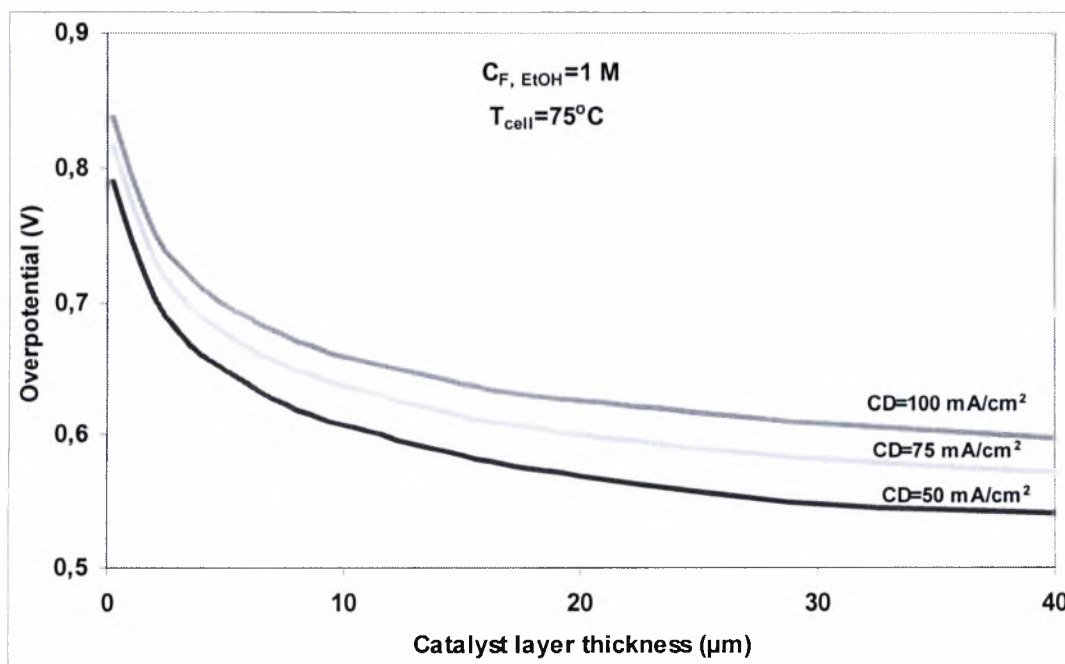
Σχήμα 5.2.12: Ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης στον καταλύτη (πάχος 10 μm) σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για διάφορες πυκνότητες ρεύματος και $C_{F, EtOH} = 2\text{ M}$.

Από τα διαγράμματα 5.2.4-5.2.9 μπορεί να συμπεράνει κανείς πως όσο η πυκνότητα ρεύματος του κελιού αυξάνει, η προβλεπόμενη συγκέντρωση της αιθανόλης μέσα στον καταλύτη μειώνεται. Επιπλέον, εξάγεται το συμπέρασμα πως σε χαμηλότερες πυκνότητες ρεύματος, η διάχυση κυριαρχεί ως ο μηχανισμός μεταφοράς μάζας της αιθανόλης και μόνο ένα μικρό ποσοστό της αιθανόλης καταναλώνεται στο επίπεδο του καταλύτη από την ηλεκτροχημική αντίδραση. Αυτός είναι ο λόγος που τα προφίλ της προβλεπόμενης συγκέντρωσης είναι σχεδόν γραμμικά. Πρέπει πάντως να τονιστεί πως και σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος η μείωση της συγκέντρωσης διαμέσου του καταλύτη δεν είναι τόσο δραστική.

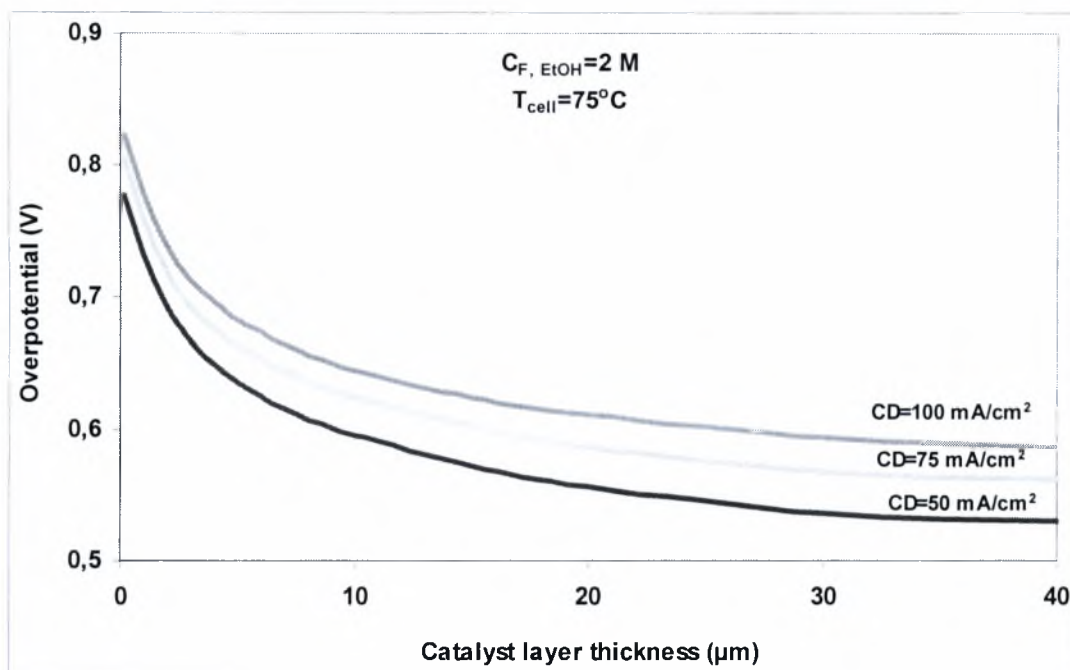
Από τα συγκεντρωτικά διαγράμματα, σχήμα 5.2.10-5.2.11 παρατηρείται πως αναμένεται να μεταβληθεί η συγκέντρωση της αιθανόλης μέσα στον καταλύτη για τις ίδιες πυκνότητες ρεύματος και για διάφορες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας. Από το σχήμα 5.2.12 που παρουσιάζει την κλίση της συγκέντρωσης μέσα στον καταλύτη πάχους 10 μm, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, μπορεί κανείς να καταλήξει στο συμπέρασμα πως ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης της αιθανόλης μέσα στον καταλύτη είναι γραμμική συνάρτηση της θερμοκρασίας λειτουργίας. Παρόλα αυτά επηρεάζεται από την πυκνότητα του ρεύματος όπως παρατηρείται από το διάγραμμα.

5.2.3 Επίδραση του πάχους του καταλύτη στην υπέρταση ανόδου για διάφορες τιμές πυκνότητας ρεύματος.

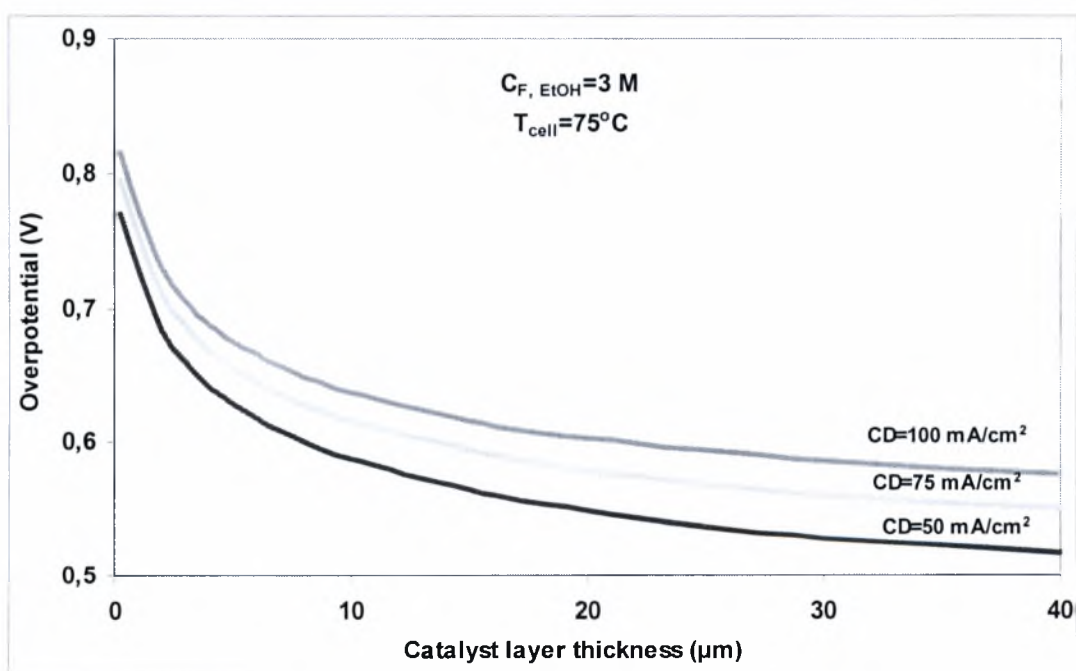
Στα παρακάτω διαγράμματα 5.2.13-5.2.16 παρουσιάζεται η επίδραση του πάχους του καταλύτη στην υπέρταση της ανόδου για τέσσερις διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, για θερμοκρασία λειτουργίας 75°C. Παρατηρείται πως εξαιτίας της αύξησης της επιφάνειας του καταλύτη που παίρνει μέρος στην αντίδραση, η υπέρταση της ανόδου μειώνεται, αυξάνοντας το πάχος του καταλύτη έως μια συγκεκριμένη τιμή, μετά την οποία η υπέρταση παραμένει σταθερή ιδιαίτερα σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος (π.χ. 100 mA/cm²). Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι ένας καταλύτης με μεγάλο πάχος υποδηλώνει μεγαλύτερη απόσταση διαμέσου της οποίας πρέπει να κινηθεί το ρεύμα, πράγμα που υποδηλώνει μεγαλύτερη αντίσταση. Άρα η πτώση του δυναμικού που οφείλεται σε ωμικές απώλειες έχει ως αποτέλεσμα μια επιπρόσθετη υπέρταση διαμέσου της ανόδου (ωμική υπέρταση), ιδιαίτερα όταν η πυκνότητα ρεύματος είναι υψηλή. Παρατηρώντας τα σχήματα καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως για ένα DEFC που λειτουργεί κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες λειτουργίας, δεν υπάρχει λόγος να χρησιμοποιείται καταλύτης με πάχος μεγαλύτερο από 15 έως 20 μm και αυτό γιατί η πτώση της υπέρτασης για μεγαλύτερο πάχος δεν είναι τόσο μεγάλη ώστε να δικαιολογεί το κόστος κατασκευής ενός παχύτερου καταλύτη.



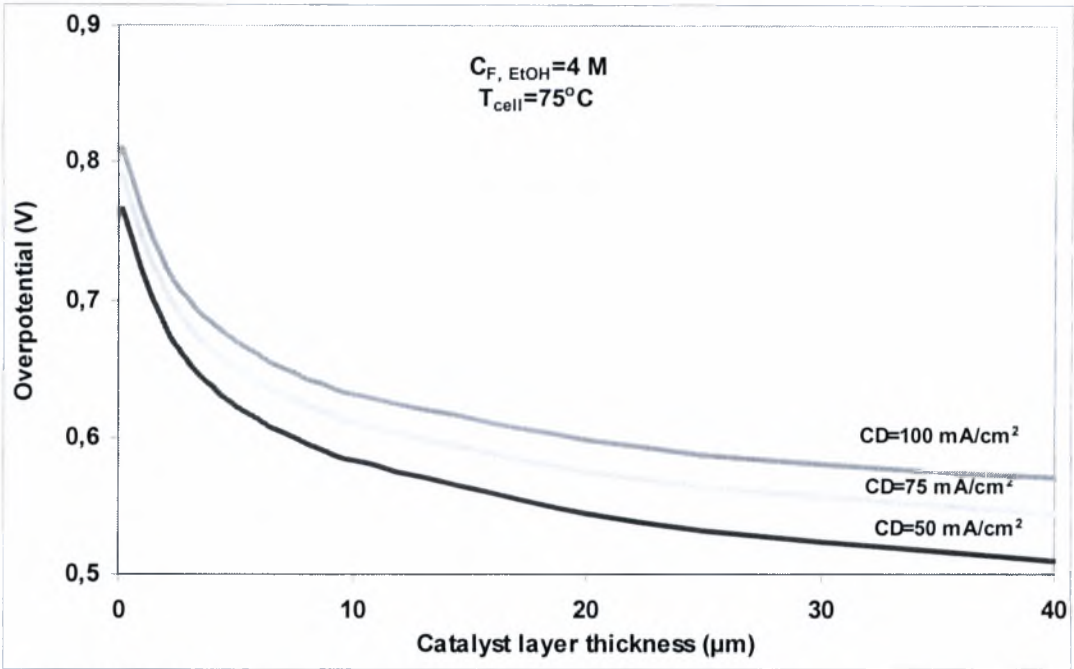
Σχήμα 5.2.13: Επίδραση του πάχους του καταλύτη στην υπέρταση ανόδου, $C_{F, EtOH} = 1 M$, $T_{cell} = 75^{\circ}C$.



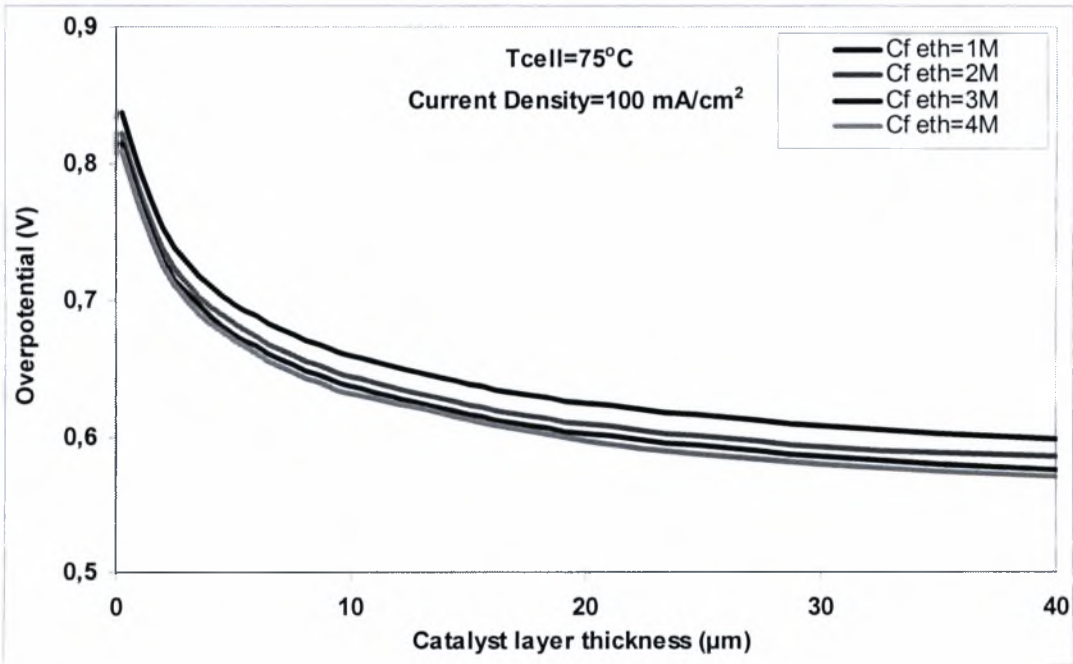
Σχήμα 5.2.14: Επίδραση του πάχους του καταλύτη στην υπέρταση ανόδου, $C_{F, EtOH} = 2 \text{ M}$, $T_{cell} = 75^\circ\text{C}$.



Σχήμα 5.2.15: Επίδραση του πάχους του καταλύτη στην υπέρταση ανόδου, $C_{F, EtOH} = 3 \text{ M}$, $T_{cell} = 75^\circ\text{C}$.



Σχήμα 5.2.16: Επίδραση του πάχους του καταλύτη στην υπέρταση ανόδου, $C_{F, EtOH} = 4\text{ M}$, $T_{cell} = 75^{\circ}\text{C}$.



Σχήμα 5.2.17: Συγκεντρωτικό διάγραμμα της υπέρτασης σε συνάρτηση με το πάχος του στρώματος του καταλύτη για διαφορετικές συγκεντρώσεις τροφοδοσίας.

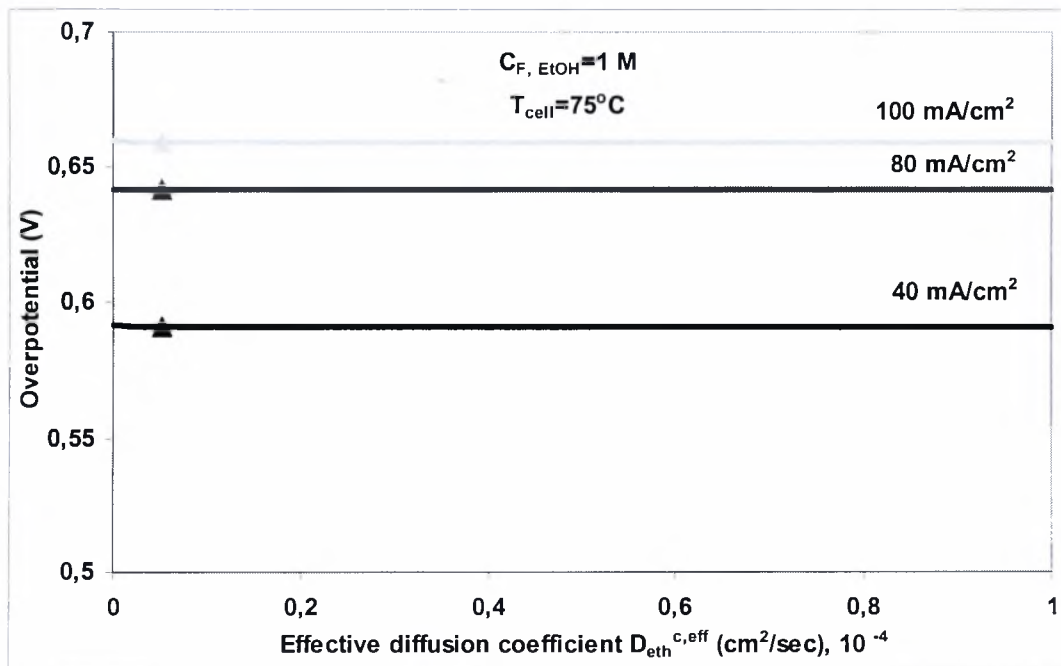
Παρατηρώντας το σχήμα 5.2.13 μπορεί κανείς να συμπεράνει ότι η υπέρταση για ρεύμα λειτουργίας 100 mA/cm^2 και συγκέντρωση τροφοδοσίας αιθανόλης 1M, μειώνεται από 0,659V σε 0,625V καθώς το πάχος του καταλύτη αυξάνει από $10\mu\text{m}$ σε $20\mu\text{m}$. Η μείωση αυτή αντιστοιχεί στο 5,1% της αρχικής τιμής. Για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις και στην ίδια θερμοκρασία λειτουργίας, η μείωση είναι στα ίδια επίπεδα περίπου. Για παράδειγμα για συγκέντρωση 2M, η μείωση αυτή είναι της τάξης του 5,2%, για συγκέντρωση 3M γίνεται 5,4% και τέλος για 4M συγκέντρωση καυσίμου η πτώση αντιστοιχεί στο 5,38%.

Τέλος στο σχήμα 5.2.17 παρουσιάζεται ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα της υπέρτασης σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση τροφοδοσίας της αιθανόλης για το ίδιο ρεύμα (100 mA/cm^2). Παρατηρώντας τις κλίσεις των καμπυλών συμπεραίνει κανείς πως η υπέρταση μειώνεται όσο μειώνεται το πάχος του καταλύτη, αλλά ο ρυθμός της μείωσης αυτής είναι ανεξάρτητος από τη συγκέντρωση τροφοδοσίας της αιθανόλης.

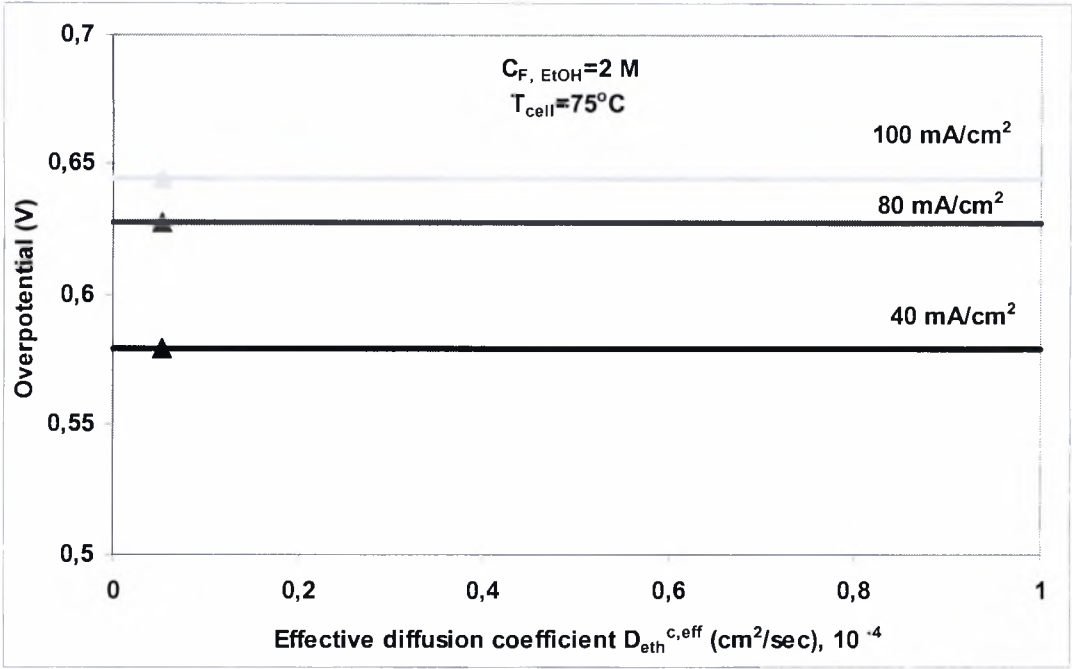
5.2.4 Επίδραση του αποδοτικού συντελεστή διάχυσης, $D_{\text{eth}}^{c,\text{eff}}$ στην υπέρταση της ανόδου.

Στα σχήματα 5.2.18-5.2.22 παρουσιάζονται τα διαγράμματα που μελετούν την επίδραση του αποδοτικού συντελεστή διάχυσης στην υπέρταση της ανόδου. Με τρίγωνο υποδηλώνονται οι τιμές της υπέρτασης για τον $D_{\text{eth}}^{c,\text{eff}}$ που χρησιμοποιήθηκε στους υπολογισμούς.

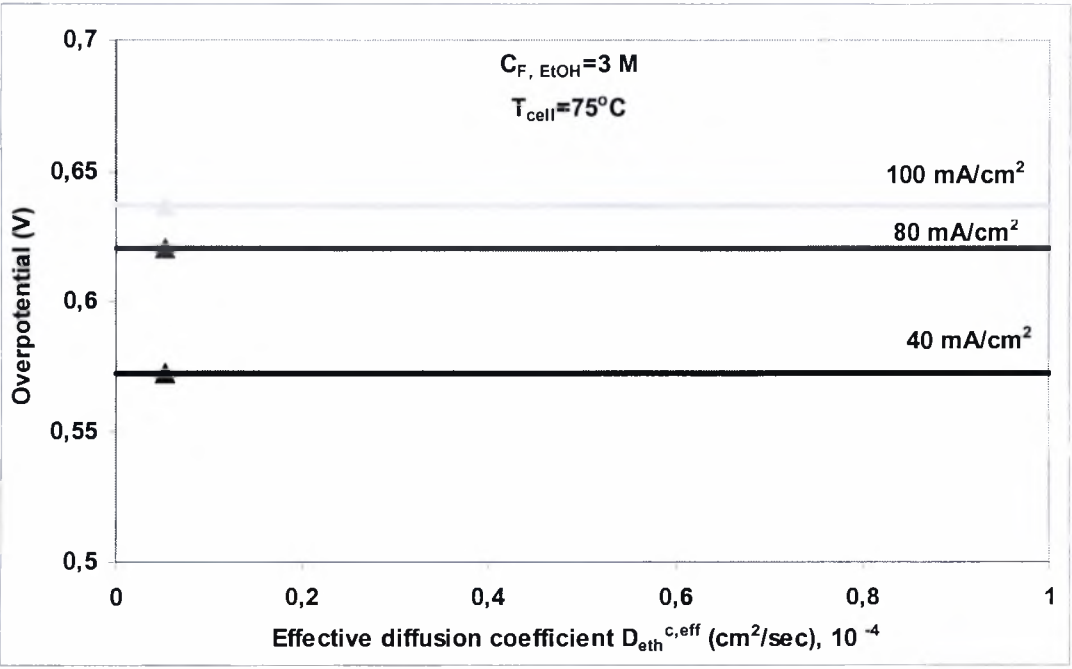
Από τις ευθείες γραμμές παρατηρείται πως η υπέρταση στην άνοδο μένει σχεδόν ανεπηρέαστη από την αλλαγή του συντελεστή διάχυσης. Συγκρίνοντας τώρα τις μεταβολές της υπέρτασης ανόδου που οφείλονται στην αλλαγή του συντελεστή διάχυσης και του συντελεστή πρωτονιακής αγωγιμότητας που ακολουθεί στο επόμενο υποκεφάλαιο, καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως η υπέρταση στην άνοδο επηρεάζεται περισσότερο από την πρωτονιακή αγωγιμότητα του καταλύτη. Αυτό εξηγείται ως εξής. Η πρωτονιακή αγωγιμότητα παίζει κυρίαρχο ρόλο στη μεταφορά πρωτονίων στο επίπεδο του καταλύτη, ενώ η διάχυση της αιθανόλης συμμετέχει στη μεταφορά αυτή σε μικρότερο βαθμό.



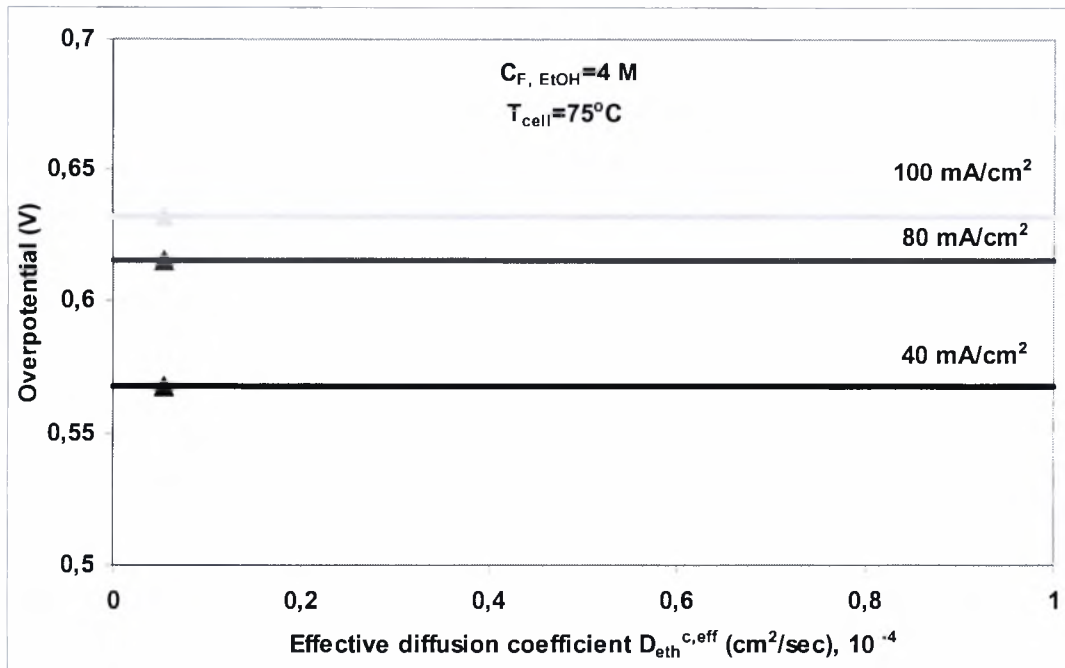
Σχήμα 5.2.18: Μεταβολή της υπέρτασης στην άνοδο συναρτήσει του αποδοτικού συντελεστή διάχυσης, $D_{\text{eth}}^{c,\text{eff}}$ για διάφορες πυκνότητες ρεύματος. $C_{\text{F, EtOH}} = 1 \text{ M}$, $T_{\text{cell}} = 75^\circ \text{C}$.



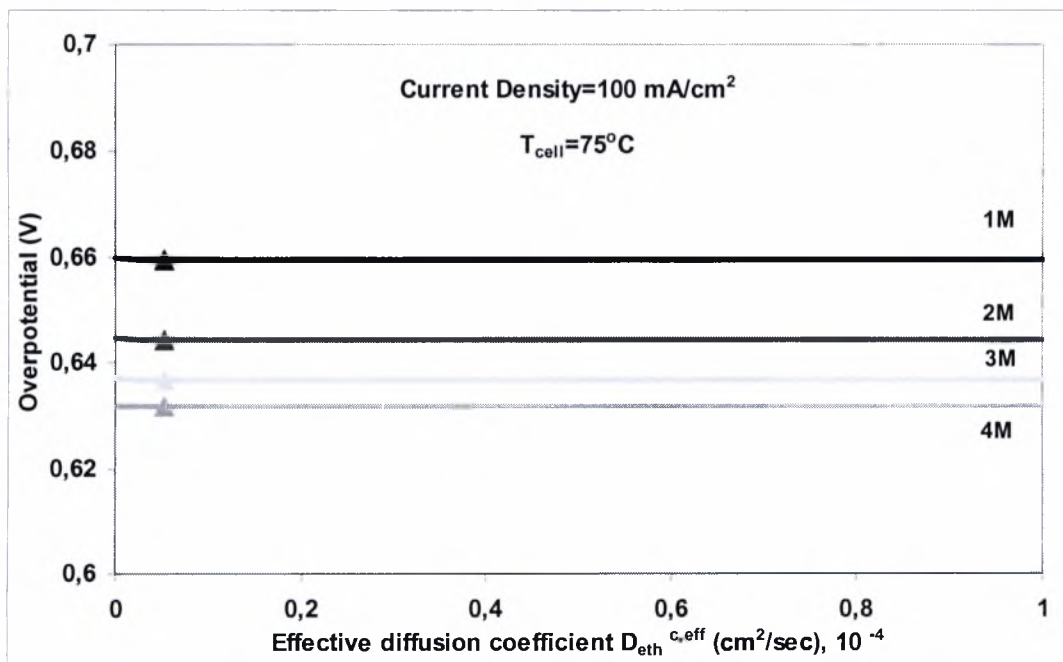
Σχήμα 5.2.19: Μεταβολή της υπέρτασης στην άνοδο συναρτήσει του αποδοτικού συντελεστή διάχυσης, $D_{eth}^{c,eff}$ για διάφορες πυκνότητες ρεύματος. $C_{F, EtOH} = 2 M$, $T_{cell} = 75^\circ C$.



Σχήμα 5.2.20: Μεταβολή της υπέρτασης στην άνοδο συναρτήσει του αποδοτικού συντελεστή διάχυσης, $D_{eth}^{c,eff}$ για διάφορες πυκνότητες ρεύματος. $C_{F, EtOH} = 3 M$, $T_{cell} = 75^\circ C$.



Σχήμα 5.2.21: Μεταβολή της υπέρτασης στην άνοδο συναρτήσει του αποδοτικού συντελεστή διάχυσης, $D_{eth}^{c,eff}$ για διάφορες πυκνότητες ρεύματος. $C_{F, EtOH} = 4 \text{ M}$, $T_{cell} = 75^\circ\text{C}$.



Σχήμα 5.2.22: Μεταβολή της υπέρτασης στην άνοδο συναρτήσει του αποδοτικού συντελεστή διάχυσης, $D_{eth}^{c,eff}$, $CD = 100 \text{ mA/cm}^2$, $T_{cell} = 75^\circ\text{C}$.

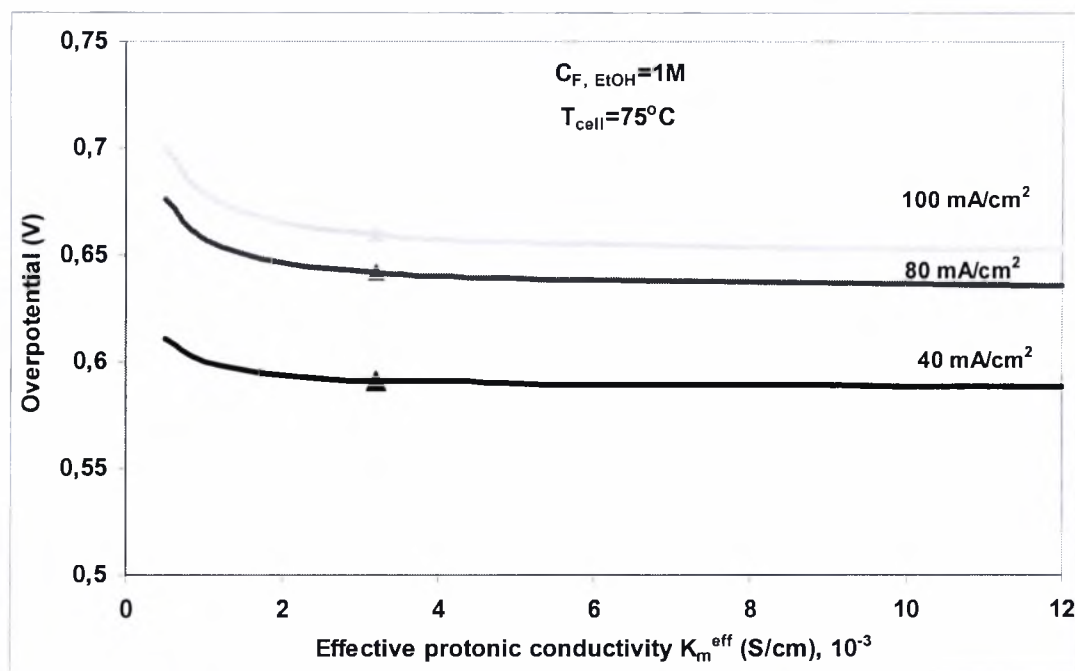
Από το σχήμα 5.2.22, όπου παρουσιάζεται ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα της υπέρτασης συναρτήσει του συντελεστή διάχυσης για πυκνότητα ρεύματος λειτουργίας 100 mA/cm^2 , συμπεραίνει κανείς πως η υπέρταση στην άνοδο επηρεάζεται από το συντελεστή διάχυσης όταν η συγκέντρωση τροφοδοσίας της αιθανόλης είναι 1M . Στην περίπτωση αυτή η τιμή της υπέρτασης για ένα συντελεστή διάχυσης της τάξης του 1×10^{-6} είναι $0,662\text{V}$, ενώ για μια άλλη τιμή του συντελεστή διάχυσης μεγαλύτερη (π.χ. $0,8 \times 10^{-4}$) η υπέρταση είναι ίση με $0,658\text{V}$. Ακόμα όμως και σε αυτή την περίπτωση η πτώση της υπέρτασης είναι της τάξης του $0,6\%$.

Αντίθετα, σε συγκέντρωση τροφοδοσίας 2M και για τις ίδιες τιμές του συντελεστή διάχυσης, οι αντίστοιχες τιμές της υπέρτασης είναι $0,648\text{V}$ και $0,647\text{V}$ από όπου και αντιλαμβάνεται κανείς πως η μείωση της υπέρτασης είναι μηδαμινή. Έτσι, μπορεί να συμπεράνει κανείς πως ο συντελεστής διάχυσης δεν είναι ο κύριος λόγος της μείωσης της υπέρτασης της ανόδου. Αντίθετα, όπως θα περιγραφεί στα επόμενα διαγράμματα ο συντελεστής πρωτονιακής αγωγιμότητας έχει σημαντική επίπτωση στη μείωση της υπέρτασης της ανόδου.

5.2.5 Επίδραση του αποδοτικού συντελεστή πρωτονιακής αγωγιμότητας K_m^{eff} , στην υπέρταση της ανόδου.

Στα σχήματα 5.2.23 -5.2.27 παρουσιάζεται η μεταβολή της υπέρτασης ανόδου σε σχέση με τη μεταβολή του αποδοτικού συντελεστή πρωτονιακής αγωγιμότητας για διάφορες πυκνότητες ρεύματος. Με τρίγωνο υποδηλώνονται οι τιμές της υπέρτασης για τον K_m^{eff} που χρησιμοποιήθηκε στους υπολογισμούς.

Παρατηρώντας τα διαγράμματα, προκύπτει ότι η υπέρταση ανόδου μπορεί να μειωθεί σημαντικά αν ο καταλύτης που χρησιμοποιείται έχει καλή πρωτονιακή αγωγιμότητα. Πιο συγκεκριμένα, λαμβάνοντας υπόψη το Σχήμα 5.2.23, που αναφέρεται στη μεταβολή της υπέρτασης για συγκέντρωση τροφοδοσίας 1M, μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι όντως η πτώση της υπέρτασης είναι σημαντική. Χρησιμοποιώντας έναν καταλύτη με χαμηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα (π.χ. 0.001 S/cm) η υπέρταση παίρνει την τιμή 0,678V για πυκνότητα ρεύματος λειτουργίας 100 mA/cm².



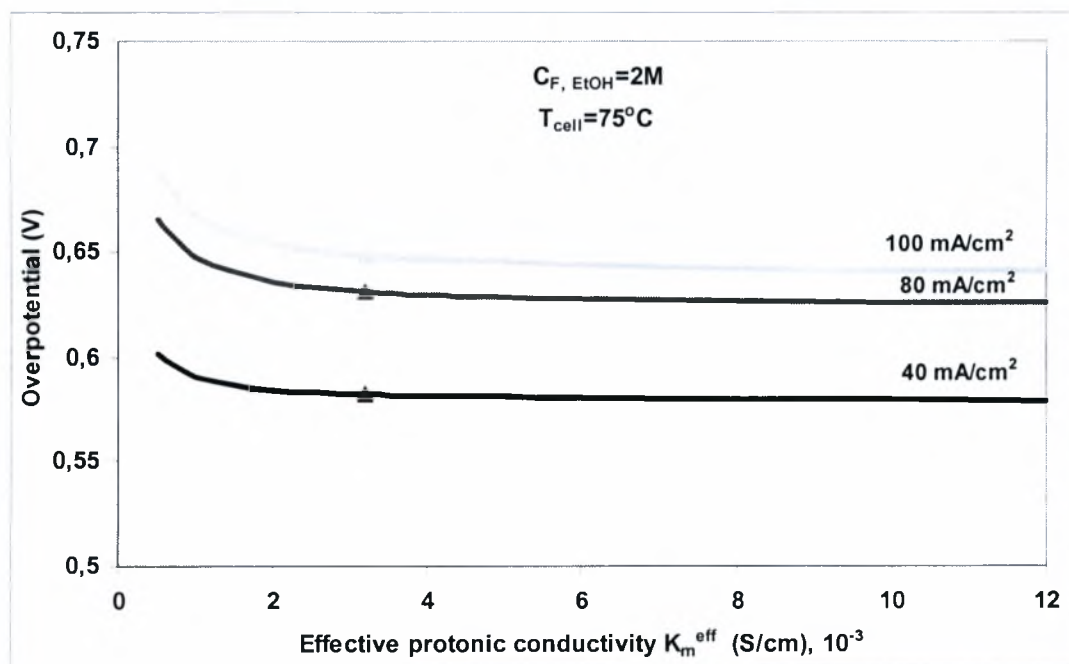
Σχήμα 5.2.23: Μεταβολή της υπέρτασης ανόδου συναρτήσει του αποδοτικού συντελεστή πρωτονιακής αγωγιμότητας, K_m^{eff} για διάφορες πυκνότητες ρεύματος. $C_{F, EtOH} = 1 M$, $T_{cell} = 75^\circ C$.

Αυξάνοντας την τιμή της πρωτονιακής αγωγιμότητας στην τιμή 0,0032 (S/cm) που χρησιμοποιήθηκε στους υπολογισμούς, η υπέρταση γίνεται περίπου 0,659V, μείωση που αντιστοιχεί στο 2,8%. Χρησιμοποιώντας έναν αρκετά καλό καταλύτη με συντελεστή κοντά

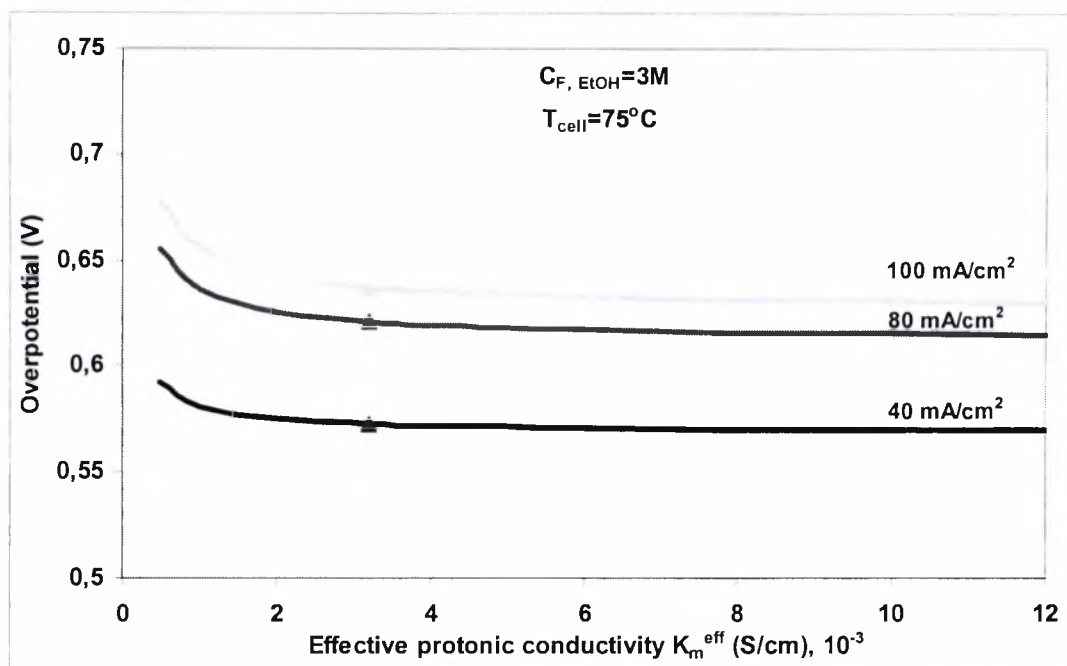
στο 0,01 (S/cm) η υπέρταση μειώνεται ακόμα περισσότερο και γίνεται 0,636V, που αντιστοιχεί σε συνολική μείωση 6,2%. Σε χαμηλότερη πυκνότητα ρεύματος λειτουργίας, 40 mA/cm² και για συντελεστή πρωτονιακής αγωγιμότητας 0,001 (S/cm) η υπέρταση είναι 0,599V, ενώ για το συντελεστή που χρησιμοποιήθηκε στους υπολογισμούς 0,0032 (S/cm) η υπέρταση είναι 0,591V μείωση που αντιστοιχεί στο 1,33%. Αυξάνοντας το συντελεστή πρωτονιακής αγωγιμότητας στην τιμή 0,001 (S/cm) η υπέρταση γίνεται 0,588V, αντιστοιχώντας έτσι σε μείωση 1,83%.

Γενικά, η μείωση της υπέρτασης είναι ένα επιθυμητό γεγονός και όπως φαίνεται από τα σχήματα επιτυγχάνεται με την αύξηση του συντελεστή πρωτονιακής αγωγιμότητας. Έτσι αν θέλει κανείς να αυξήσει την πρωτονιακή αγωγιμότητα του καταλύτη θα πρέπει το κλάσμα κενού όγκου (το διάστημα ανάμεσα στα μέρη του καταλύτη) να γεμίσει σε μεγάλο βαθμό με ιονομερές.

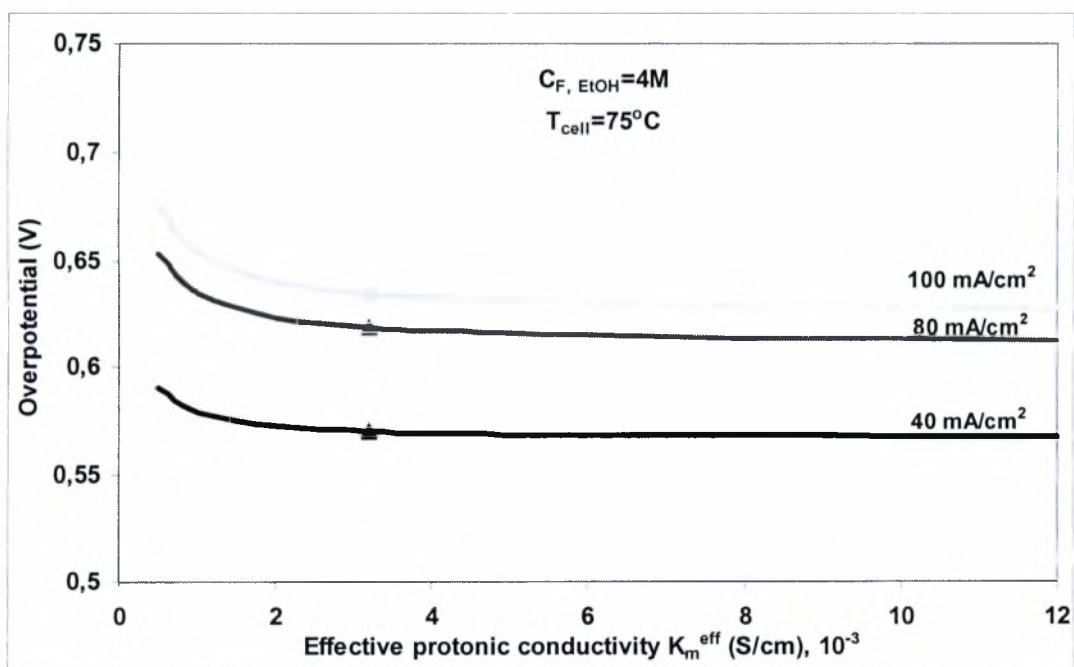
Από τα παρακάτω σχήματα που παρουσιάζουν την επίδραση του συντελεστή πρωτονιακής αγωγιμότητας στην υπέρταση της ανόδου για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας της αιθανόλης από 1 M, είναι αντιληπτό ότι η υπέρταση μεταβάλλεται κατά τον ίδιο τρόπο ανεξάρτητα από την συγκέντρωση.



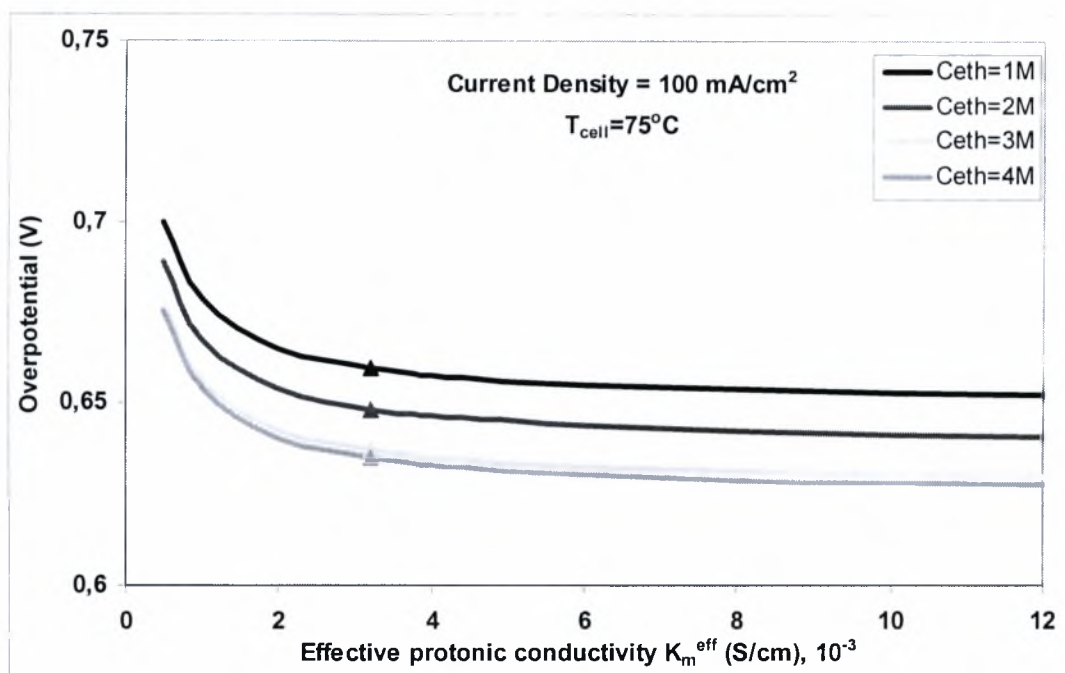
Σχήμα 5.2.24: μεταβολή της υπέρτασης ανόδου σε σχέση με τον αποδοτικό συντελεστή πρωτονιακής αγωγιμότητας, K_m^{eff} για διάφορες πυκνότητες ρεύματος. $C_{F, EtOH} = 2 M$, $T_{cell} = 75^{\circ}C$.



Σχήμα 5.2.25: μεταβολή της υπέρτασης ανόδου σε σχέση με τον αποδοτικό συντελεστή πρωτονιακής αγωγιμότητας, K_m^{eff} για διάφορες πυκνότητες ρεύματος, $C_{F, \text{EtOH}} = 3\text{ M}$, $T_{\text{cell}} = 75^\circ\text{C}$.



Σχήμα 5.2.26: μεταβολή της υπέρτασης ανόδου σε σχέση με τον αποδοτικό συντελεστή πρωτονιακής αγωγιμότητας, K_m^{eff} για διάφορες πυκνότητες ρεύματος, $C_{F, \text{EtOH}} = 4\text{ M}$, $T_{\text{cell}} = 75^\circ\text{C}$.

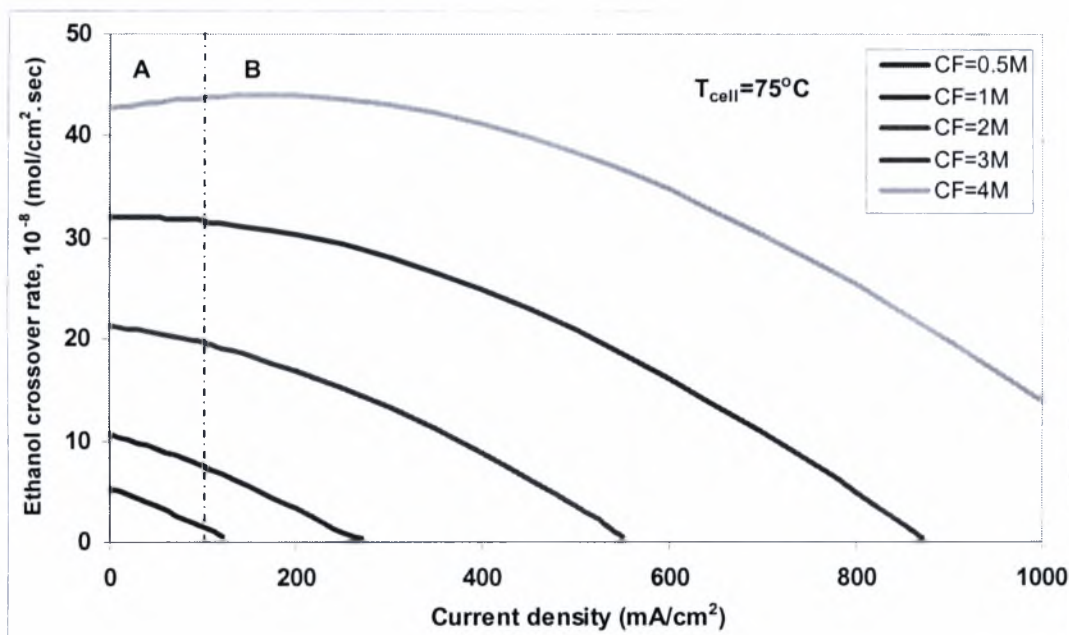


Σχήμα 5.2.27: μεταβολή της υπέρτασης ανόδου σε σχέση με τον αποδοτικό συντελεστή πρωτονιακής αγωγιμότητας, K_m^{eff} για πυκνότητα ρεύματος 100 mA/cm² και διάφορες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας.

Στο Σχήμα 5.2.27 παρατίθεται ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα που απεικονίζει τη μεταβολή της υπέρτασης ανόδου για διάφορες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας, σε σταθερή πυκνότητα ρεύματος. Από τις κλίσεις των καμπυλών εξάγεται το συμπέρασμα πως ο ρυθμός της μείωσης της υπέρτασης στην άνοδο είναι ανεξάρτητος της συγκέντρωσης τροφοδοσίας. Παρόλα αυτά η υπέρταση της κυψελίδας καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης που λειτουργεί σε θερμοκρασία 75°C μειώνεται καθώς η συγκέντρωση τροφοδοσίας στο κανάλι ροής αυξάνεται.

5.2.6 Διαπερατότητας της αιθανόλης διαμέσου της μεμβράνης (Ethanol Crossover) σε συνάρτηση με την πυκνότητα του ρεύματος.

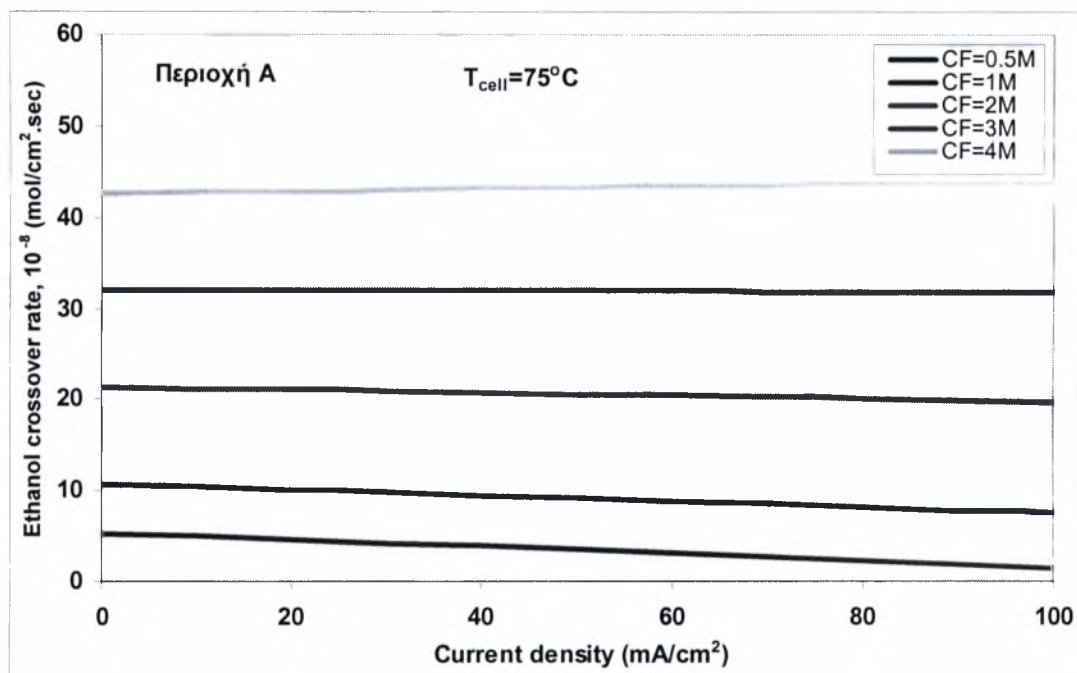
Στα σχήματα 5.2.28 - 5.2.33 παρουσιάζονται τα διαγράμματα που αφορούν στην πρόβλεψη της ποσότητας της αιθανόλης που διαπερνά τη μεμβράνη σε συνάρτηση με την πυκνότητα ρεύματος του κελιού. Από τα διαγράμματα παρατηρείται πως αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος επιδρά στη διαπερατότητα της αιθανόλης, με δύο αντικρουόμενους τρόπους. Θα περίμενε κανείς, ότι αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος θα είχε ως αποτέλεσμα άμεσα τη μείωση του crossover, εξαιτίας του γεγονότος πως περισσότερη ποσότητα αιθανόλης λαμβάνει μέρος στην αντίδραση για να επιτευχθεί η συγκεκριμένη πυκνότητα ρεύματος. Παρόλα αυτά, σε υψηλές συγκεντρώσεις τροφοδοσίας (π.χ. 3M, 4M) παρατηρούμε πως υπάρχει αύξηση του crossover, παράλληλα με την αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος.



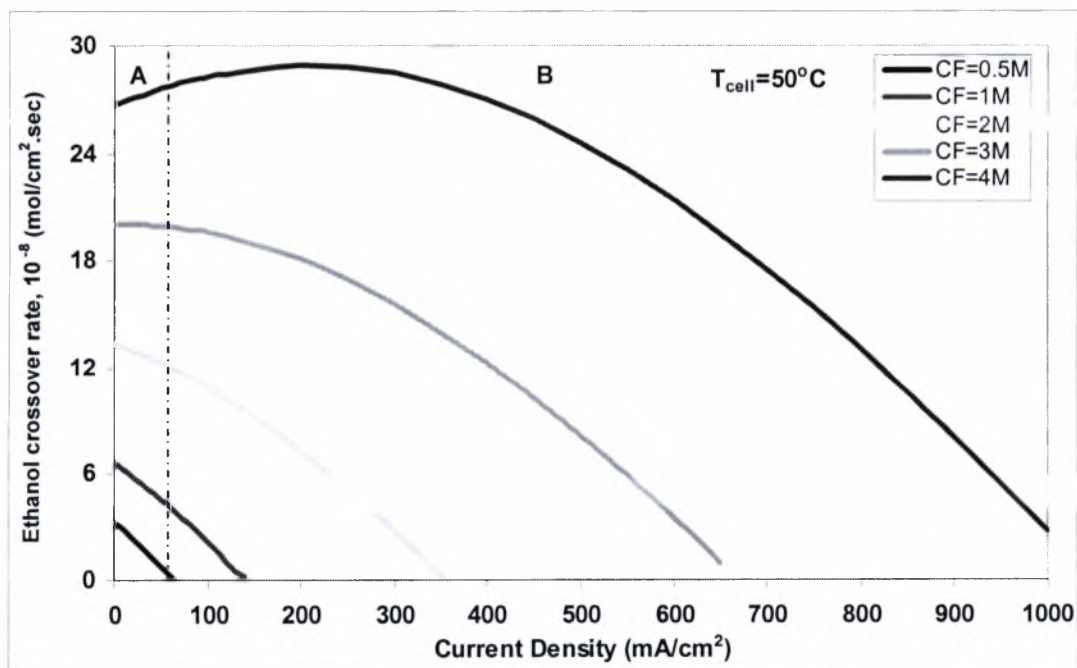
Σχήμα 5.2.28: Επίδραση της πυκνότητας ρεύματος στη διαπερατότητα της αιθανόλης για διάφορες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας, $T_{cell}=75^{\circ}C$.

Αυτό δικαιολογείται ως εξής. Το crossover της αιθανόλης οφείλεται στη διαφορά συγκέντρωσης της αιθανόλης μεταξύ της ανόδου και της καθόδου, αλλά και στην ηλεκτρο-όσμωση. Όσο η πυκνότητα ρεύματος αυξάνει, τόσο μειώνεται η διαφορά της συγκέντρωσης μεταξύ ανόδου και καθόδου. Την ίδια στιγμή η ηλεκτρο-όσμωση αυξάνει καθώς περισσότερα H^{+} μεταφέρονται μέσω της μεμβράνης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η

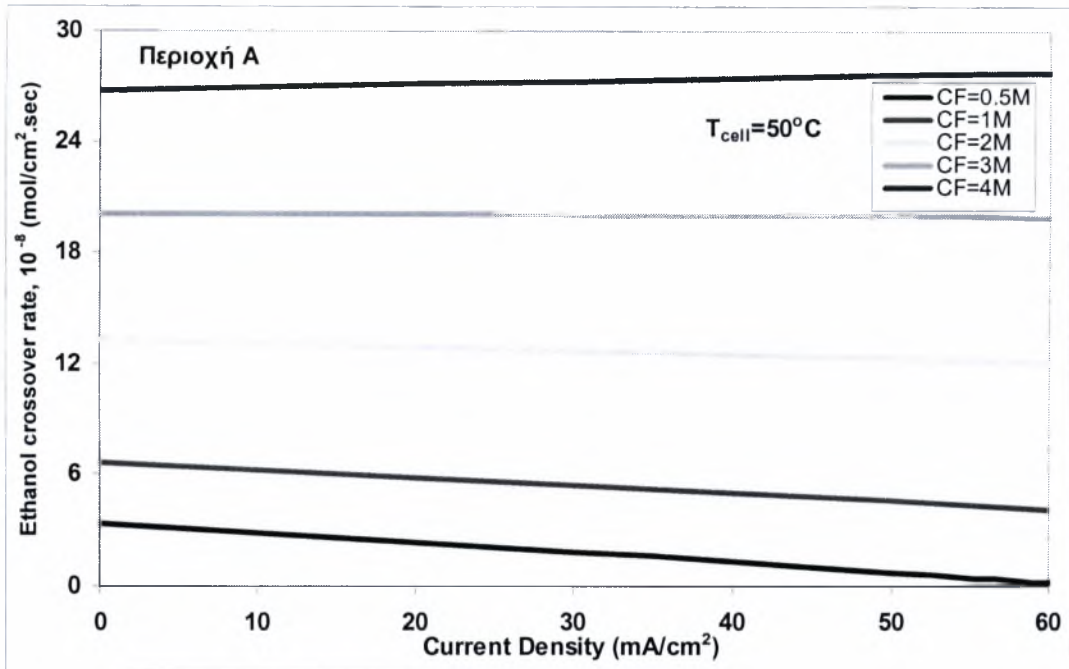
ταυτόχρονη επίδραση των δύο αυτών φαινομένων να αυξάνει τη διαπερατότητα της αιθανόλης σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος και υψηλές συγκεντρώσεις τροφοδοσίας.



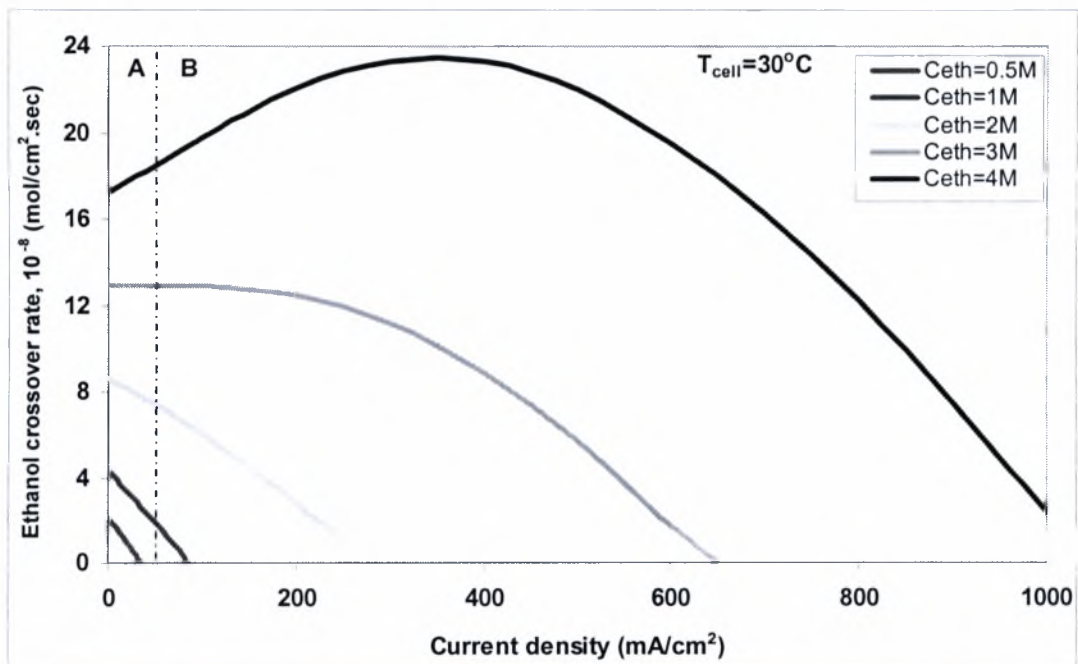
Σχήμα 5.2.29: Επίδραση της πυκνότητας ρεύματος ($\sim 100 \text{ mA/cm}^2$) στη διαπερατότητα της αιθανόλης για διάφορες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας, $T_{\text{cell}} = 75^\circ\text{C}$.



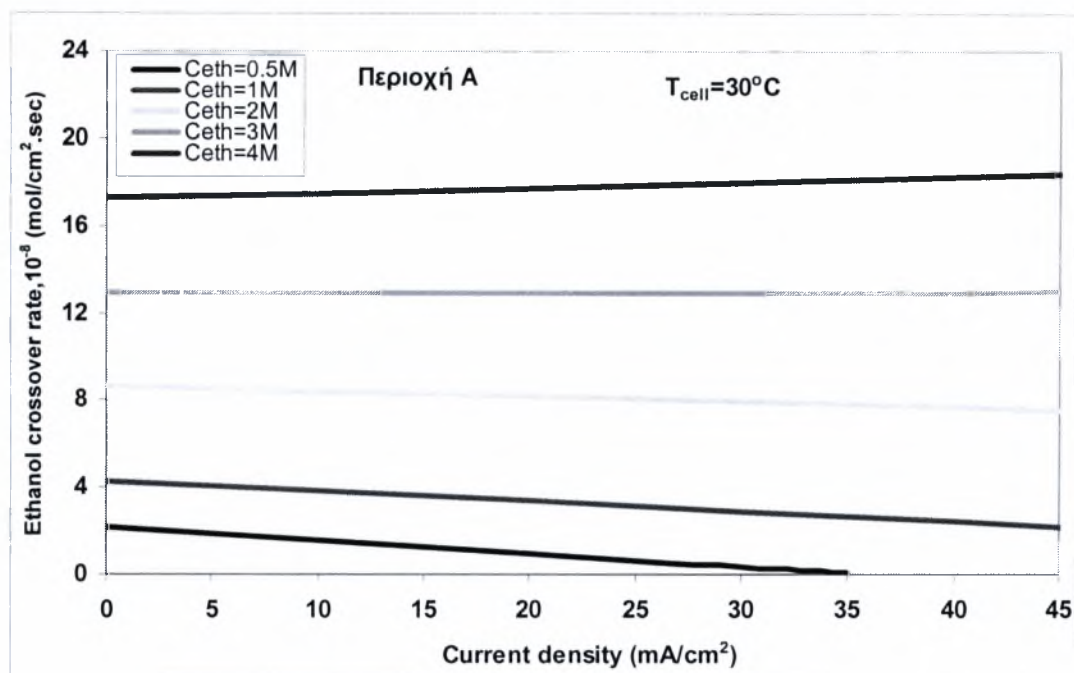
Σχήμα 5.2.30: Επίδραση της πυκνότητας ρεύματος στη διαπερατότητα της αιθανόλης για διάφορες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας, $T_{\text{cell}} = 50^\circ\text{C}$.



Σχήμα 5.2.31: Επίδραση της πυκνότητας ρεύματος ($\sim 60 \text{ mA/cm}^2$) στη διαπερατότητα της αιθανόλης για διάφορες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας, $T_{\text{cell}} = 50^\circ \text{C}$.



Σχήμα 5.2.32: Επίδραση της πυκνότητας ρεύματος στη διαπερατότητα της αιθανόλης για διάφορες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας, $T_{\text{cell}} = 30^\circ \text{C}$.



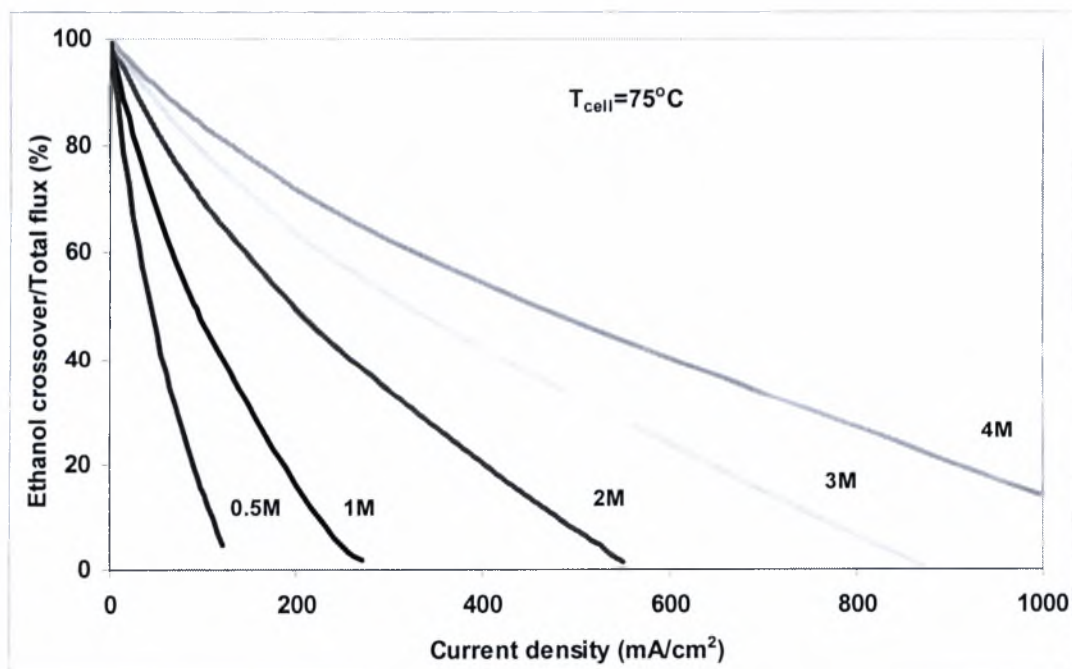
Σχήμα 5.2.33: Επίδραση της πυκνότητας ρεύματος (~ 45 mA/cm²) στο crossover της αιθανόλης για διάφορες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας, T_{cell}=30 °C.

Επιπλέον παρατηρώντας κανείς τα Σχήματα 5.2.30 - 5.2.33 συμπεραίνει πως σε χαμηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας από τους 75°C, π.χ. στους 30°C και στους 50°C, η αύξηση της διαπερατότητας της αιθανόλης είναι πιο αισθητή σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος και υψηλές συγκεντρώσεις τροφοδοσίας. Παρόλα αυτά, ακόμα και κάτω από αυτές τις συνθήκες λειτουργίας, η διαπερατότητα της αιθανόλης μειώνεται αφού φτάσει σε μια μέγιστη τιμή.

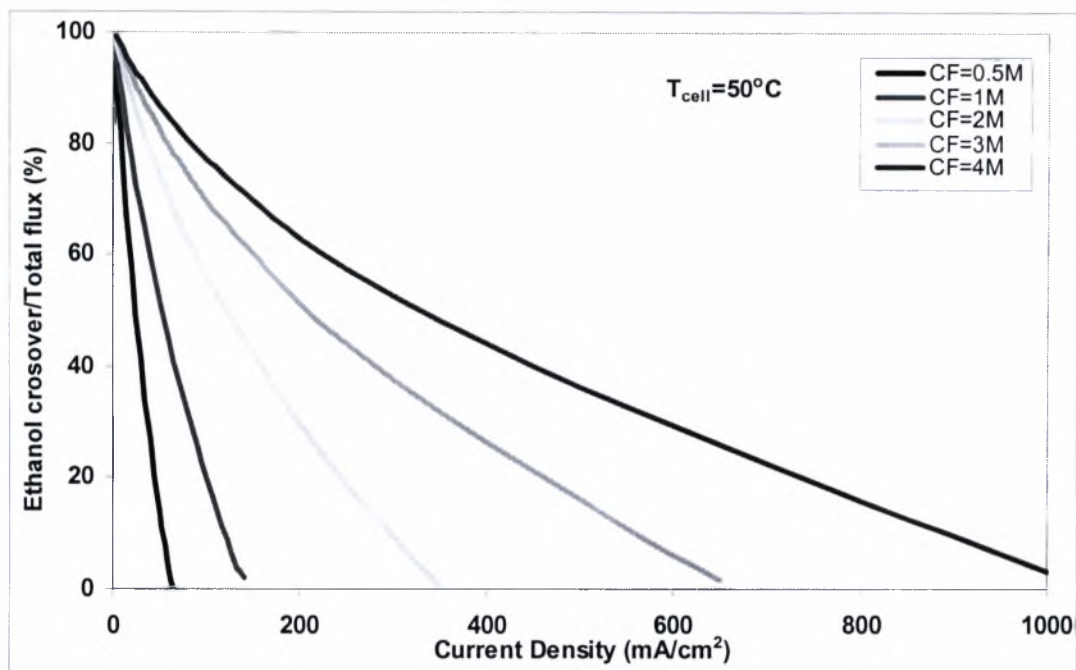
Πιο συγκεκριμένα παρατηρούμε πως για συγκέντρωση τροφοδοσίας 4M και θερμοκρασία λειτουργίας του κελιού τους 75°C, η διαπερατότητα της αιθανόλης ξεκινάει από την τιμή $42,7 \times 10^{-8}$ (mol/cm².sec) όπου και δεν υπάρχει παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Η μέγιστη τιμή της διαπερατότητας, $43,9 \times 10^{-8}$ (mol/cm².sec), εμφανίζεται για πυκνότητα ρεύματος 200 mA/cm². Διατηρώντας σταθερή τη συγκέντρωση της αιθανόλης, 4M και αλλάζοντας τη θερμοκρασία του κελιού στους 50°C παρατηρούμε πως η διαπερατότητα της αιθανόλης ξεκινάει από την τιμή $26,7 \times 10^{-8}$ (mol/cm².sec) και εμφανίζει τη μέγιστη τιμή της $28,96 \times 10^{-8}$ (mol/cm².sec) για πυκνότητα ρεύματος επίσης 200 mA/cm². Προχωρώντας σε ακόμη πιο χαμηλή θερμοκρασία και για συγκέντρωση τροφοδοσίας πάλι 4M η αρχική τιμή της διαπερατότητας είναι $17,25 \times 10^{-8}$ (mol/cm².sec) ενώ η μέγιστη τιμή της είναι περίπου $23,3 \times 10^{-8}$ (mol/cm².sec) για πυκνότητα ρεύματος 300 mA/cm².

5.2.7 Αποτελέσματα διαπερατότητας της αιθανόλης διαμέσου της μεμβράνης ως κλάσμα της συνολικής ροής της αιθανόλης στο επίπεδο του καταλύτη σε συνάρτηση με την πυκνότητα του ρεύματος.

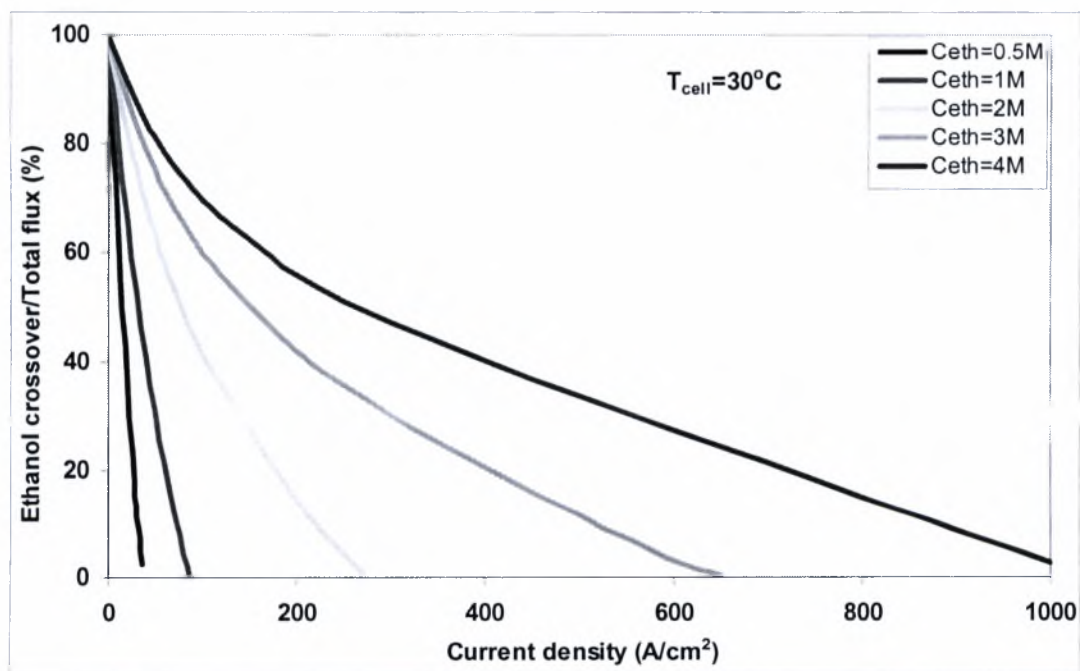
Στα σχήματα 5.2.34 - 5.2.36 παρουσιάζεται η διαπερατότητα της αιθανόλης ως ποσοστό του συνολικού ρυθμού της αιθανόλης που μεταφέρεται από το κανάλι τροφοδοσίας στο ηλεκτρόδιο, για διάφορες πυκνότητες ρεύματος και σε διαφορετικές θερμοκρασίες λειτουργίας. Από τα σχήματα μπορεί να καταλάβει κανείς την επίδραση που έχει το crossover στην απόδοση μιας κυψελίδας καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης. Παρατηρείται, πως σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος, ένα μεγάλο ποσοστό από την αιθανόλη που τροφοδοτείται στο κελί, χάνεται εξαιτίας της διαπερατότητας της αιθανόλης διαμέσω της μεμβράνης. Πιο συγκεκριμένα παρατηρείται ότι στην περίπτωση που η κυψελίδα δεν διαρρέεται από ρεύμα, ολόκληρη η ποσότητα της αιθανόλης διαπερνά την μεμβράνη (100% διαπερατότητα) και είναι ανεξάρτητη από την συγκέντρωση τροφοδοσίας. Επιπλέον, είναι αξιοσημείωτο γεγονός πως σε υψηλές συγκεντρώσεις τροφοδοσίας και σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος, το ποσοστό της αιθανόλης που διαπερνάει τη μεμβράνη είναι πολύ υψηλό και φτάνει ακόμα και το 60% του συνολικού ρυθμού της αιθανόλης. Είναι κατανοητό πως κάτω από τέτοιες συνθήκες λειτουργίας η απόδοση ενός κελιού θα είναι πολύ χαμηλή.



Σχήμα 5.2.34: Διαπερατότητα αιθανόλης ως ποσοστό του συνολικού ρυθμού της στο επίπεδο του καταλύτη για διάφορες πυκνότητες ρεύματος και διάφορες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας, $T_{\text{cell}}=75^{\circ}\text{C}$.



Σχήμα 5.2.35: Διαπερατότητα αιθανόλης ως ποσοστό του συνολικού ρυθμού της στο επίπεδο του καταλύτη για διάφορες πυκνότητες ρεύματος και διάφορες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας, $T_{\text{cell}}=50^{\circ}\text{C}$.



Σχήμα 5.2.36: Διαπερατότητα αιθανόλης ως ποσοστό του συνολικού ρυθμού της στο επίπεδο του καταλύτη για διάφορες πυκνότητες ρεύματος και διάφορες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας, $T_{\text{cell}}=30^{\circ}\text{C}$.

Σε χαμηλή συγκέντρωση τροφοδοσίας 0.5 M και θερμοκρασία λειτουργίας 75°C, αύξηση της πυκνότητας ρεύματος έχει ως αποτέλεσμα ραγδαία μείωση της διαπερατότητας της αιθανόλης, η οποία εμφανίζει την ελάχιστη τιμή της περίπου στα 100 mA/cm². Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες του κελιού (π.χ. 50°C και 30°C) για την ίδια συγκέντρωση τροφοδοσίας η διαπερατότητα της αιθανόλης μειώνεται δραστικά με την αύξηση της θερμοκρασίας, αλλά εμφανίζει την ελάχιστη τιμή της στα 65 mA/cm² και 35 mA/cm² αντίστοιχα.

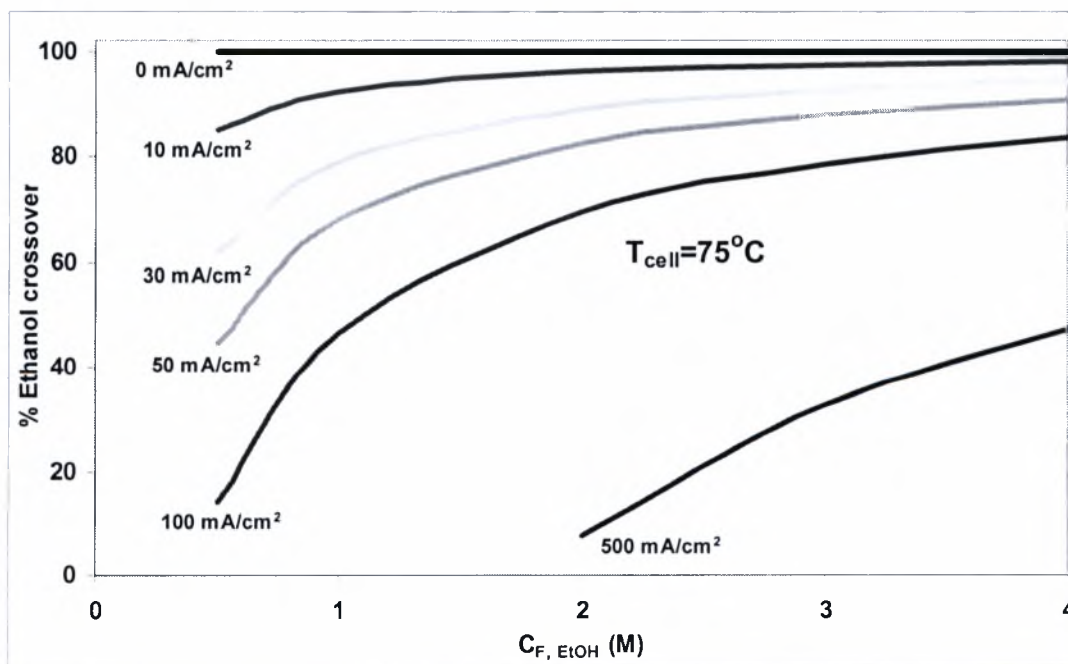
Σε υψηλή συγκέντρωση τροφοδοσίας 4 M και θερμοκρασία λειτουργίας του κελιού τους 75°C, η αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος επιφέρει μείωση στο ποσοστό της διαπερατότητας της αιθανόλης, αλλά και πάλι η μείωση αυτή σχετίζεται με τη θερμοκρασία λειτουργίας. Πιο συγκεκριμένα για ρεύμα 500 mA/cm² στις συγκεκριμένες συνθήκες λειτουργίας το ποσοστό της αιθανόλης που διαπερνά φτάνει στο 48%, ενώ για την ίδια συγκέντρωση τροφοδοσίας αλλά θερμοκρασία 50°C και 30°C το ποσοστό είναι αντίστοιχα 25% και 22% αντίστοιχα.

Τέλος, η αύξηση της θερμοκρασίας του κελιού βοηθάει στο να εμφανιστούν υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος με την ίδια συγκέντρωση τροφοδοσίας, οδηγώντας παράλληλα σε μείωση του ποσοστού της αιθανόλης που διαπερνάει τη μεμβράνη.

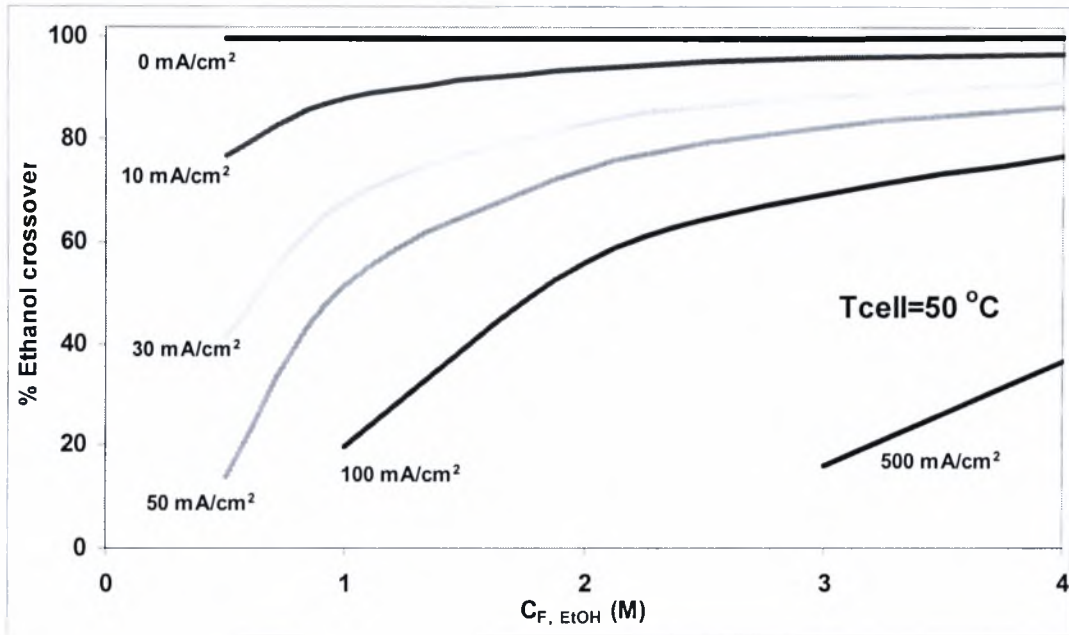
5.2.8 Διαγράμματα του ποσοστού της αιθανόλης που διαπερνάει τη μεμβράνη (% Ethanol Crossover) σε συνάρτηση με την πυκνότητα του ρεύματος.

Στα διαγράμματα 5.2.37-5.2.39 παρουσιάζεται το ποσοστό της αιθανόλης που αναμένεται να διαπεράσει τη μεμβράνη για τις ίδιες πυκνότητες ρεύματος λειτουργίας του κελιού, σε διάφορες θερμοκρασίες και διάφορες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας της αιθανόλης στο κανάλι τροφοδοσίας. Παρατηρώντας τα διαγράμματα, αντιλαμβάνεται κανείς πως σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος ανεξάρτητα από την τροφοδοτούμενη συγκέντρωση της αιθανόλης το ποσοστό της που διαπερνά τη μεμβράνη είναι αρκετά μεγάλο. Είναι χαρακτηριστικό πως όταν δεν υπάρχει παραγωγή ρεύματος, όλη η ποσότητα της αιθανόλης που φτάνει στον καταλύτη, διαπερνά και αυτό υποδηλώνεται από τις ευθείες των διαγραμμάτων που αντιστοιχούν σε πυκνότητα ρεύματος 0 mA/cm².

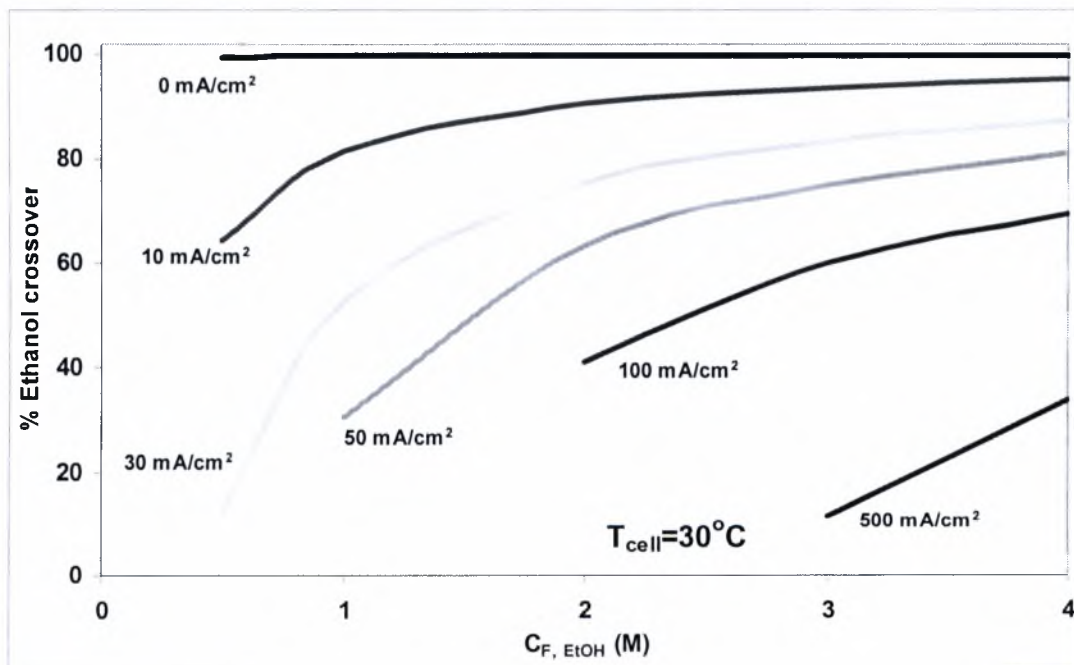
Στο σχήμα 5.2.37 φαίνεται πως μικρή αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος έχει ως αποτέλεσμα μείωση του ποσοστού της διαπερατότητας της αιθανόλης εμφανίζοντας ελάχιστες τιμές για την ελάχιστη συγκέντρωση τροφοδοσίας 0.5M. Για 0.5M το ποσοστό της διαπερατότητας της αιθανόλης ελαχιστοποιείται στο 85% για 10 mA/cm², 60% και 40% για 30 mA/cm² και 50 mA/cm² αντίστοιχα.



Σχήμα 5.2.37: Το ποσοστό της αιθανόλης που διαπερνά συναρτήσει της συγκέντρωσης, T_{cell}=75 °C.



Σχήμα 5.2.38: Το ποσοστό της αιθανόλης που διαπερνά συναρτήσει της συγκέντρωσης, $T_{cell} = 50^\circ C$.



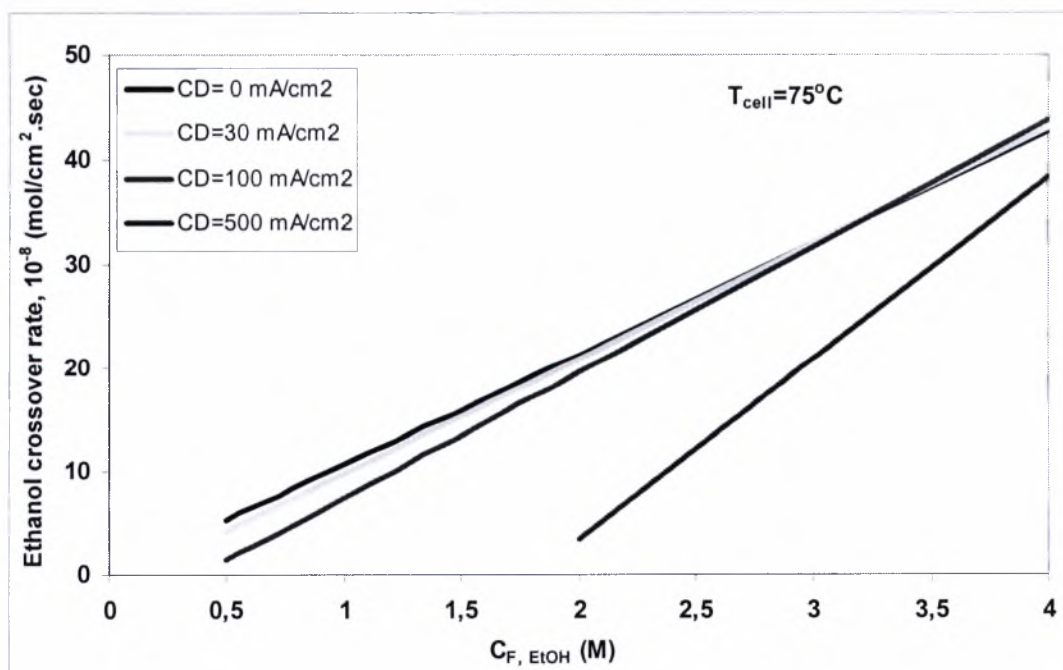
Σχήμα 5.2.39: Το ποσοστό της αιθανόλης που διαπερνά συναρτήσει της συγκέντρωσης, $T_{cell} = 30^\circ C$.

Συγκρίνοντας τα διαγράμματα 5.2.37 και 5.2.38 και συγκεκριμένα τα 30 mA/cm² παρατηρείται πως στην περίπτωση των 75°C και για συγκέντρωση 0.5M, η ελάχιστη διαπερατότητα της αιθανόλης είναι 40%, ενώ στην αντίστοιχη περίπτωση των 50°C υπάρχει μεγαλύτερη οξείδωση της αιθανόλης και κατά συνέπεια η διαπερατότητα αγγίζει το 15%.

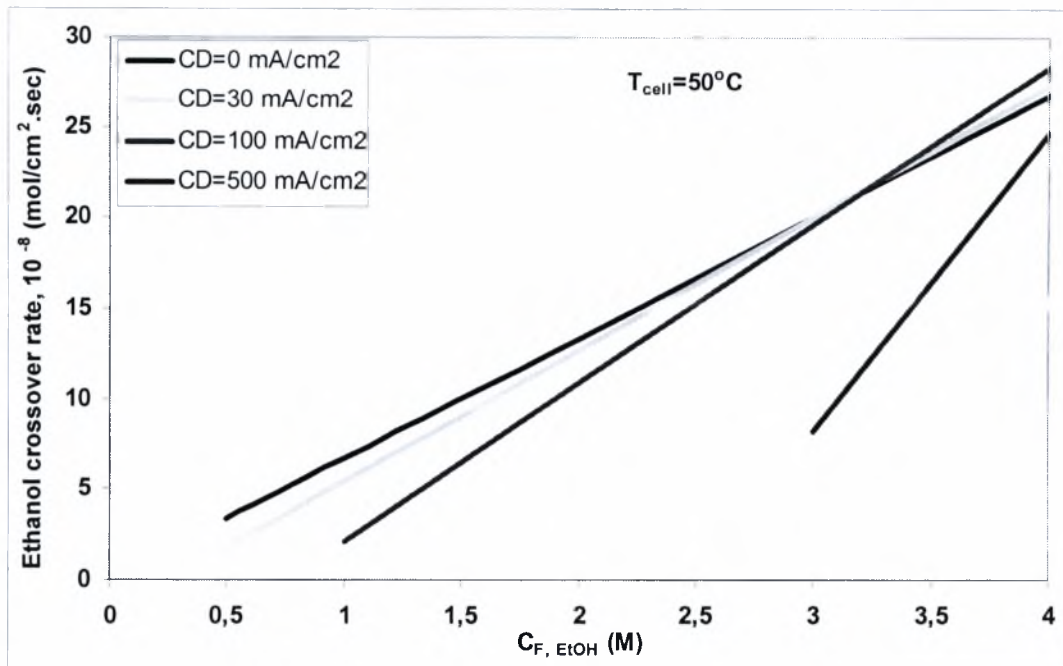
Στα 500 mA/cm² που αποτελεί και την περίπτωση με τη μέγιστη πυκνότητα ρεύματος, διακρίνεται μια γραμμική πτώση του ποσοστού της διαπερατότητας της αιθανόλης από 40% για συγκέντρωση 4M, έως 12% για συγκέντρωση τροφοδοσίας 2M, όταν η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας είναι 75°C.

5.2.9 Ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης διαμέσου της μεμβράνης.

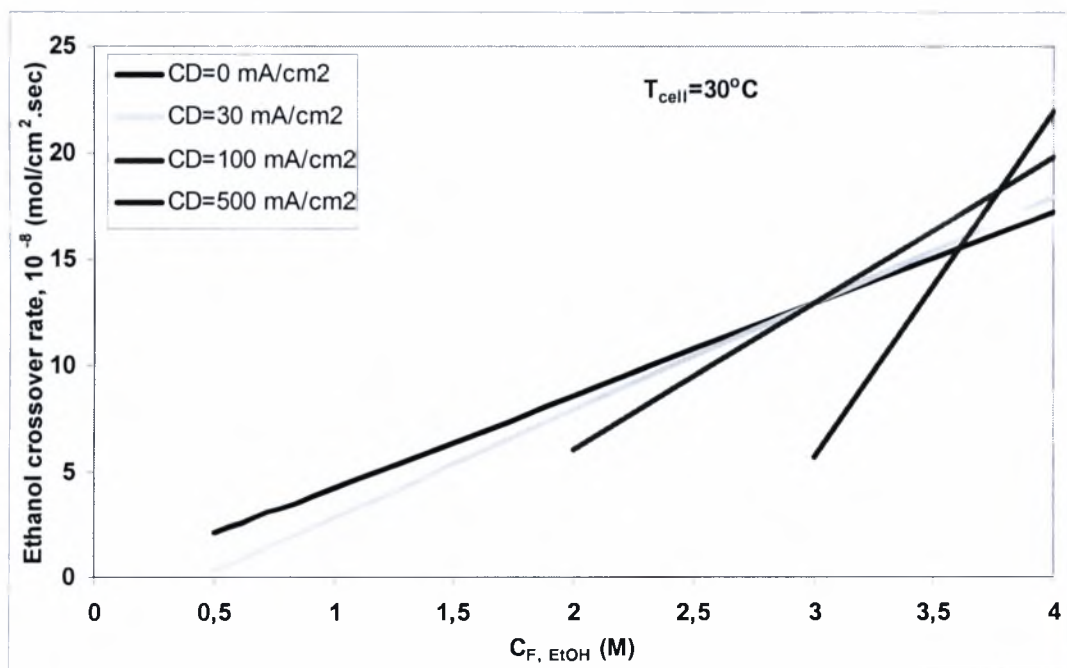
Στα διαγράμματα 5.2.40-5.2.42 μελετάται ο ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης σε διάφορες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας και διάφορες θερμοκρασίες λειτουργίας του κελιού για τις ίδιες πυκνότητες ρεύματος. Όπως διαπιστώνεται από όλα τα διαγράμματα ο ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με την αύξηση της συγκέντρωσης της τροφοδοτούμενης αιθανόλης. Πιο συγκεκριμένα από το σχήμα 5.2.40 παρατηρείται πως ο ρυθμός της διαπερατότητας της αιθανόλης για συγκέντρωση τροφοδοσίας 1M και για ρεύμα λειτουργίας 100 mA/cm² είναι $7,5 \times 10^{-8}$ (mol/cm².sec) ενώ για συγκέντρωση 4M ο ρυθμός φτάνει στα $43,8 \times 10^{-8}$ (mol/cm².sec). Σημειώνεται ότι, η ύπαρξη του φαινομένου σύζευξης που παρατηρείται μεταξύ των μορίων της αιθανόλης και του νερού δεν επιτρέπει την ανεξάρτητη μεταφορά των δύο ουσιών διαμέσω της μεμβράνης, όπως συμβαίνει στην περίπτωση της μεθανόλης, όπου τα μόρια τους (μεθανόλης και νερού) έχουν παρόμοιο μέγεθος [50]. Έτσι διαπιστώνεται ταυτόχρονη μεταφορά της αιθανόλης και του νερού διαμέσου της μεμβράνης, η οποία ενισχύεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του καυσίμου. Τέλος είναι χαρακτηριστικό πως για να έχουμε υψηλές πυκνότητες ρεύματος, απαιτείται υψηλή συγκέντρωση τροφοδοσίας (π.χ. για 500 mA/cm² απαιτείται τουλάχιστον συγκέντρωση αιθανόλης 3M ή 4M όταν η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας είναι 30°C και 50°C).



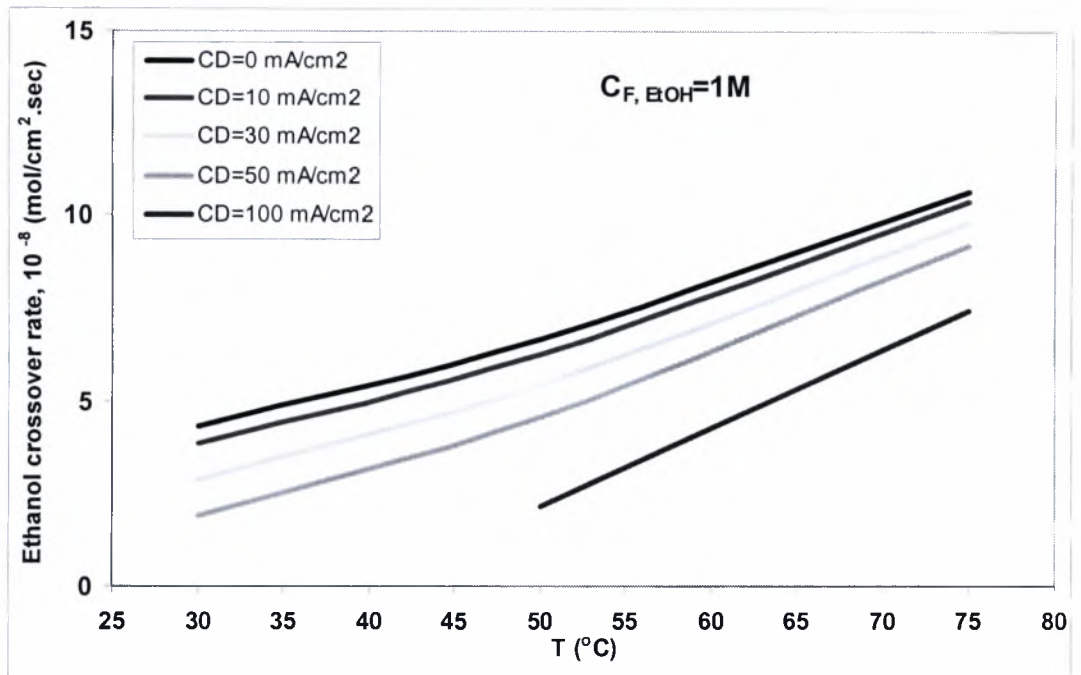
Σχήμα 5.2.40: Ρυθμός crossover αιθανόλης συναρτήσει της τροφοδοτούμενης αιθανόλης για διάφορες πυκνότητες ρεύματος, $T_{cell}=75^{\circ}C$.



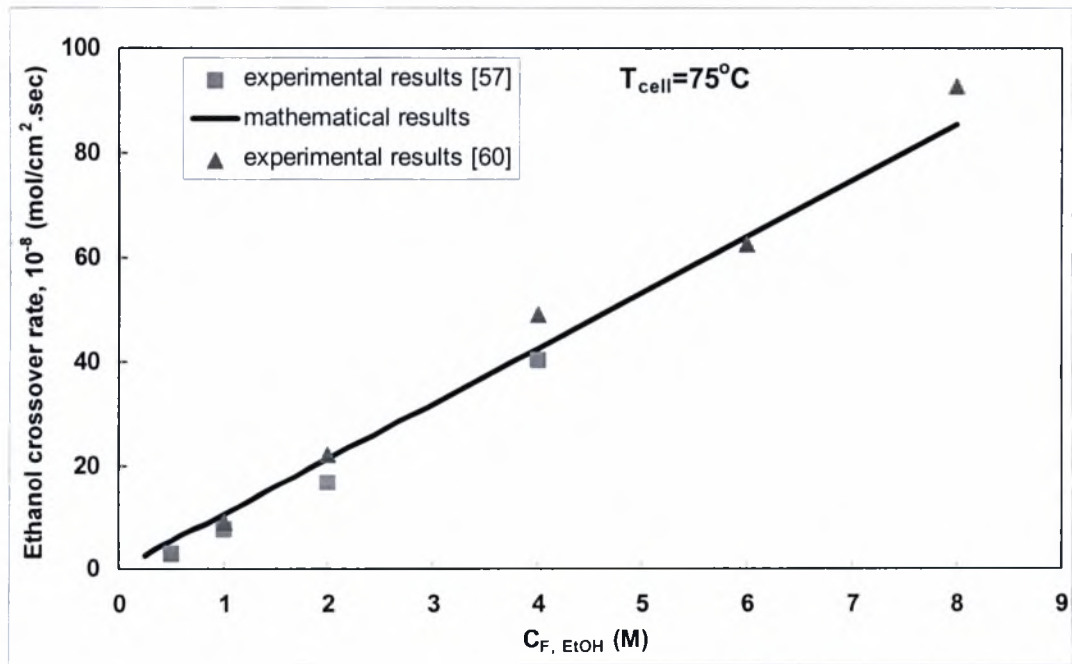
Σχήμα 5.2.41: Ρυθμός διαπερατότητας αιθανόλης συναρτήσει της τροφοδοτούμενης αιθανόλης για διάφορες πυκνότητες ρεύματος, $T_{cell} = 50^{\circ}C$.



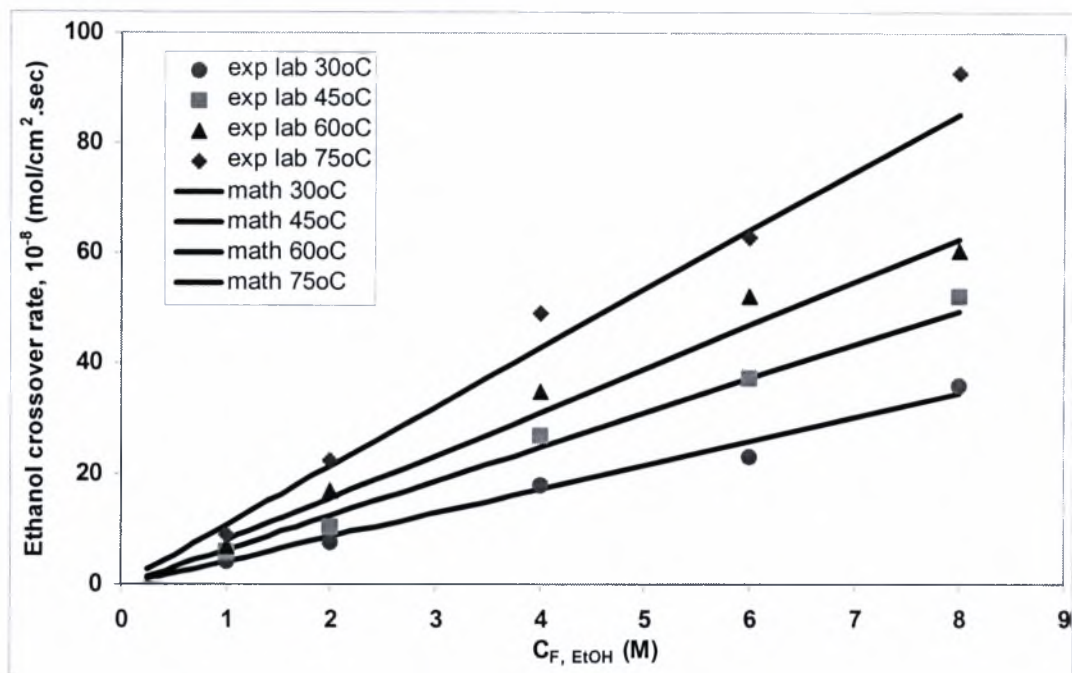
Σχήμα 5.2.42: Ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης συναρτήσει της τροφοδοτούμενης αιθανόλης για διάφορες πυκνότητες ρεύματος, $T_{cell} = 30^{\circ}C$.



Σχήμα 5.2.43: Ρυθμός διαπερατότητας αιθανόλης σε συνάρτηση με την θερμοκρασία λειτουργίας του κελιού για συγκέντρωση τροφοδοσίας 1M.



Σχήμα 5.2.44: Σύγκριση πειραματικών μετρήσεων [57], [60] και υπολογιστικών αποτελεσμάτων.



Σχήμα 5.2.45 : Σύγκριση πειραματικών μετρήσεων [60] και υπολογιστικών αποτελεσμάτων.

Στο σχήμα 5.2.43 παρουσιάζεται ο ρυθμός του crossover της αιθανόλης σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία λειτουργίας του κελιού για συγκεκριμένη τροφοδοσία αιθανόλης στην άνοδο. Παρατηρείται πως το ποσοστό της αιθανόλης που κάνει crossover για την ίδια πυκνότητα ρεύματος, στην ίδια συγκέντρωση τροφοδοσίας, αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με την αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας του κελιού. Όπως φαίνεται και από το σχήμα, ο ρυθμός της διαπερατότητας του καυσίμου για ρεύμα λειτουργίας 50 mA/cm^2 είναι $1,9 \times 10^{-8} \text{ (mol/cm}^2 \cdot \text{sec)}$ σε θερμοκρασία 30°C , γίνεται $4,572 \times 10^{-8} \text{ (mol/cm}^2 \cdot \text{sec)}$ στους 50°C , ενώ τέλος στους 75°C γίνεται $9,185 \times 10^{-8} \text{ (mol/cm}^2 \cdot \text{sec)}$.

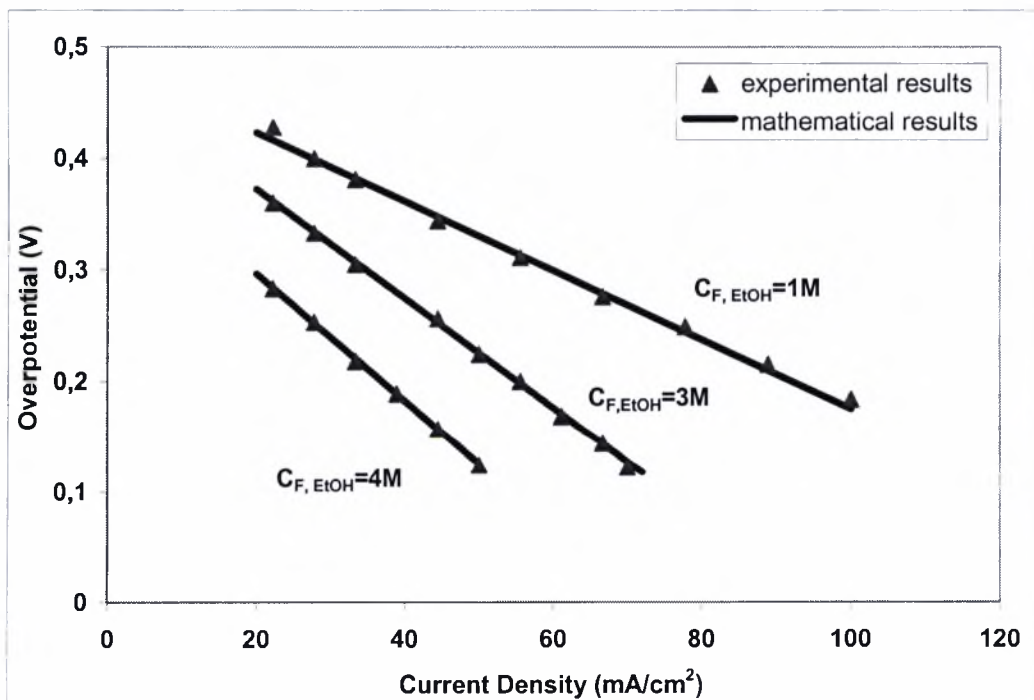
Τέλος στα σχήματα 5.2.44 και 5.2.45 απεικονίζονται τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν από μετρήσεις σε DEFCs [57], [60] συγκρινόμενα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το μαθηματικό μοντέλο. Παρατηρείται ότι υπάρχει καλή ανταπόκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων. Παρόλα αυτά, η μη ταύτιση των αποτελεσμάτων μπορεί να οφείλεται στο ότι κατά τη διάρκεια της συλλογής των πειραματικών αποτελεσμάτων υπήρξε αυξομείωση στη θερμοκρασία λειτουργίας του κελιού, ενώ επίσης μπορεί να εμφανίστηκαν και κάποια πειραματικά σφάλματα.

5.2.10 Επίδραση της πυκνότητας του ρεύματος στην τάση και την ισχύ ενός DEFC. Σύγκριση των υπολογιστικών και των πειραματικών αποτελεσμάτων [57].

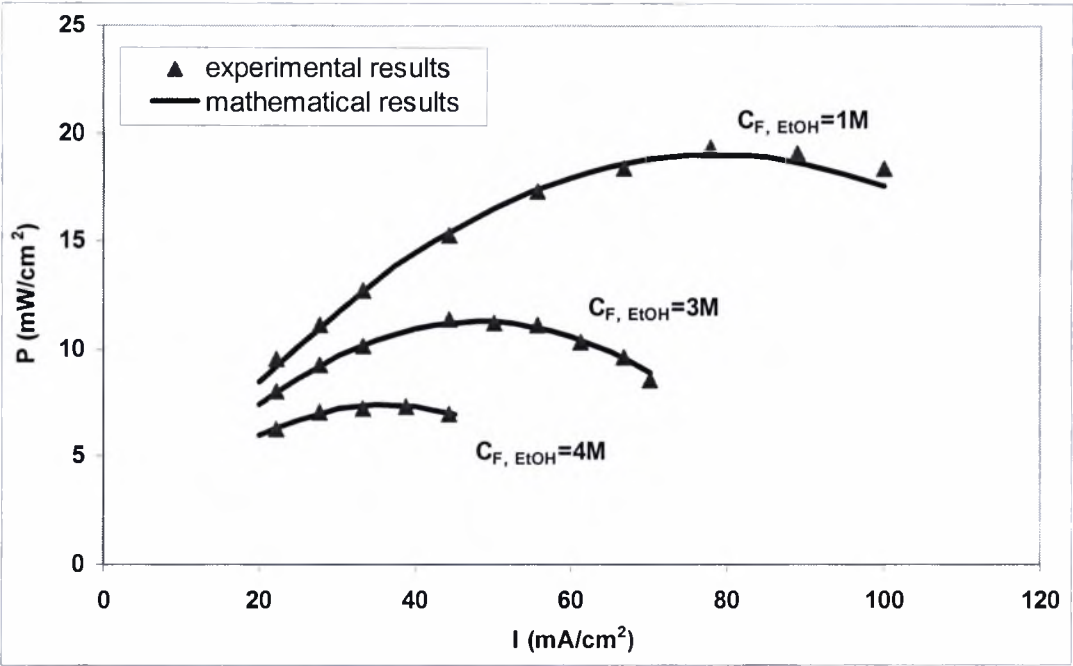
Στα σχήματα 5.2.46 και 5.2.47 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες της υπέρτασης και της ισχύος σε συνάρτηση με την πυκνότητα ρεύματος στην άνοδο ενός DEFC που προβλέπονται από το μαθηματικό μοντέλο.

Στα διαγράμματα παρατίθεται η σύγκριση μεταξύ των πειραματικών και των υπολογιστικών αποτελεσμάτων και αφορούν το DEFC που λειτουργεί σε θερμοκρασία 75°C και τροφοδοτείται στην άνοδο με αιθανόλη συγκέντρωσης 1M. Όλα τα αποτελέσματα αφορούν στην ωμική περιοχή της υπέρτασης. Από τα διαγράμματα προκύπτει ότι υπάρχει καλή αντιστοιχία μεταξύ των πειραματικών αποτελεσμάτων και των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από το μαθηματικό μοντέλο.

Το Σχήμα 5.2.46 παρουσιάζει τη μεταβολή του δυναμικού συναρτήσει της πυκνότητας του ρεύματος. Οι ευθείες γραμμές δικαιολογούνται από το γεγονός ότι περιγράφουν το νόμο του Ohm $V = I \times R$.

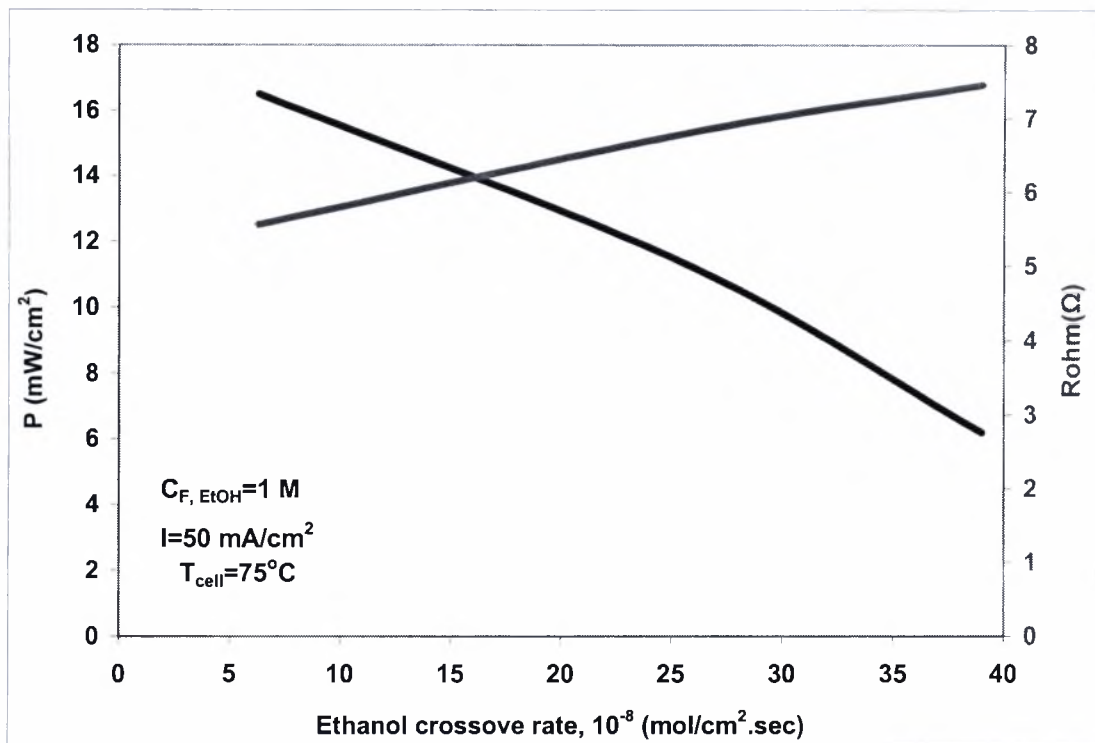


Σχήμα 5.2.46: Χαρακτηριστική καμπύλη υπέρτασης – πυκνότητας ρεύματος ενός DEFC. Σύγκριση πειραματικών [57] και υπολογιστικών αποτελεσμάτων. Τα αποτελέσματα αφορούν στην ωμική περιοχή της υπέρτασης.

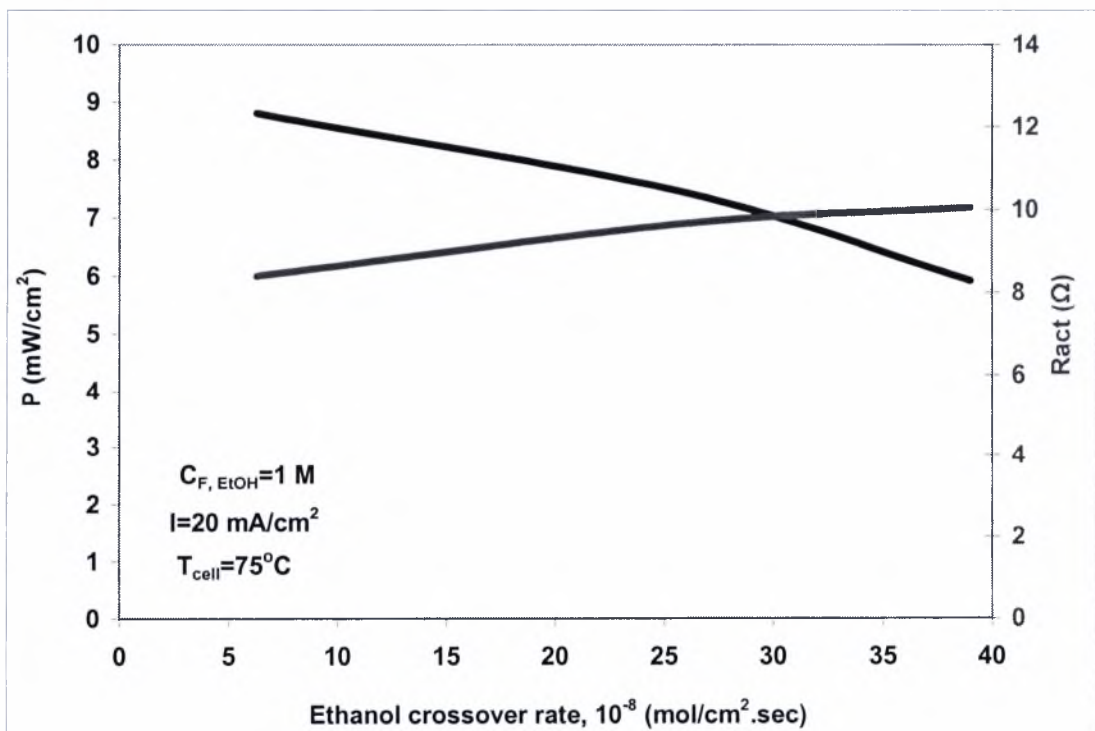


Σχήμα 5.2:47 Χαρακτηριστική καμπύλη ισχύος – πυκνότητας ρεύματος ενός DEFC. Σύγκριση πειραματικών [57] και υπολογιστικών αποτελεσμάτων. Τα αποτελέσματα αφορούν στην ωμική περιοχή της υπέρτασης.

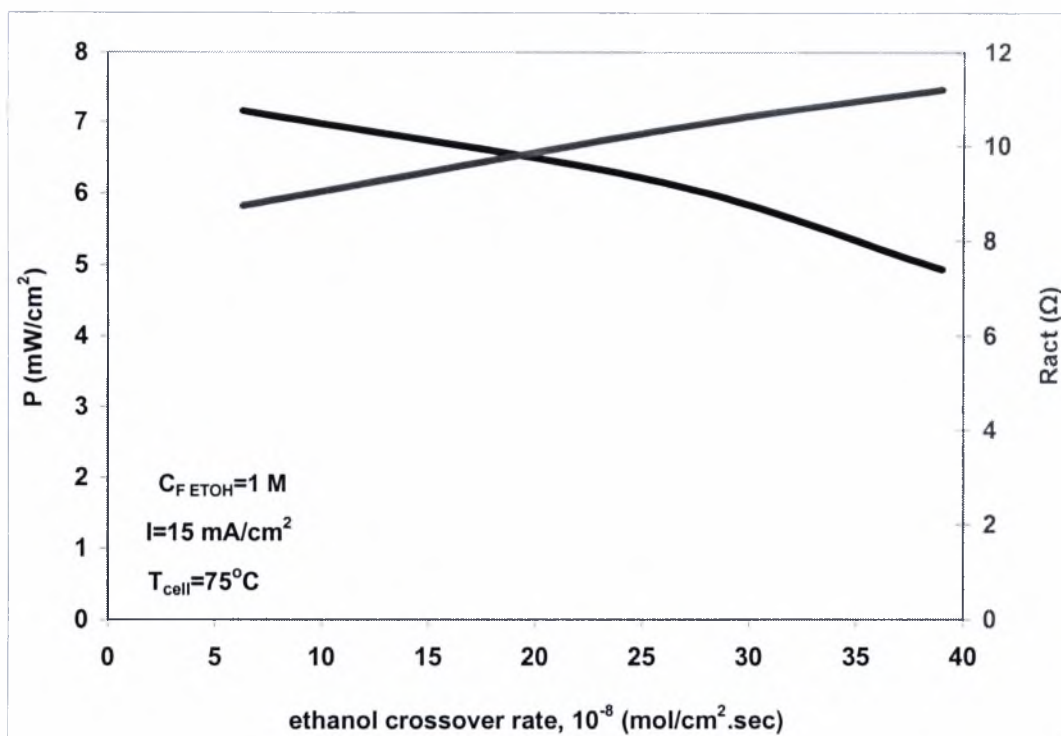
5.2.11 Επίδραση του ρυθμού της διαπερατότητας της αιθανόλης στην ισχύ και την αντίσταση που εμφανίζει η κυψελίδα καυσίμου.



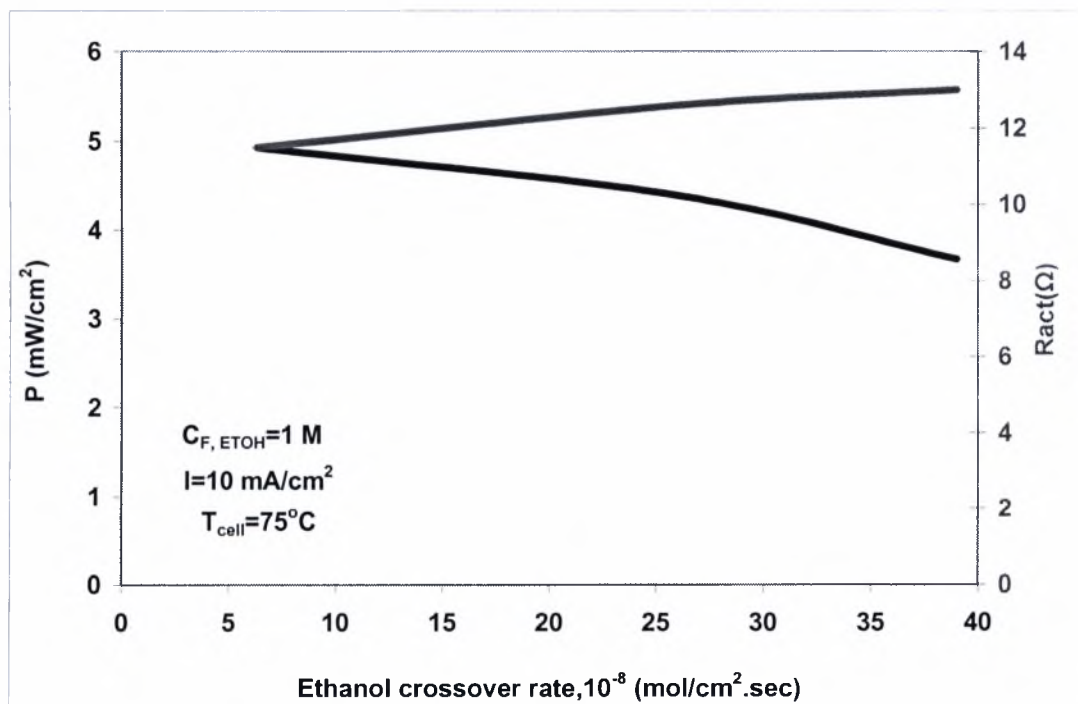
Σχήμα 5.2.48: Μεταβολή της ισχύς και της αντίστασης του κελιού σε συνάρτηση με το ρυθμό της διαπερατότητας της αιθανόλης, $I = 50 \text{ mA/cm}^2$.



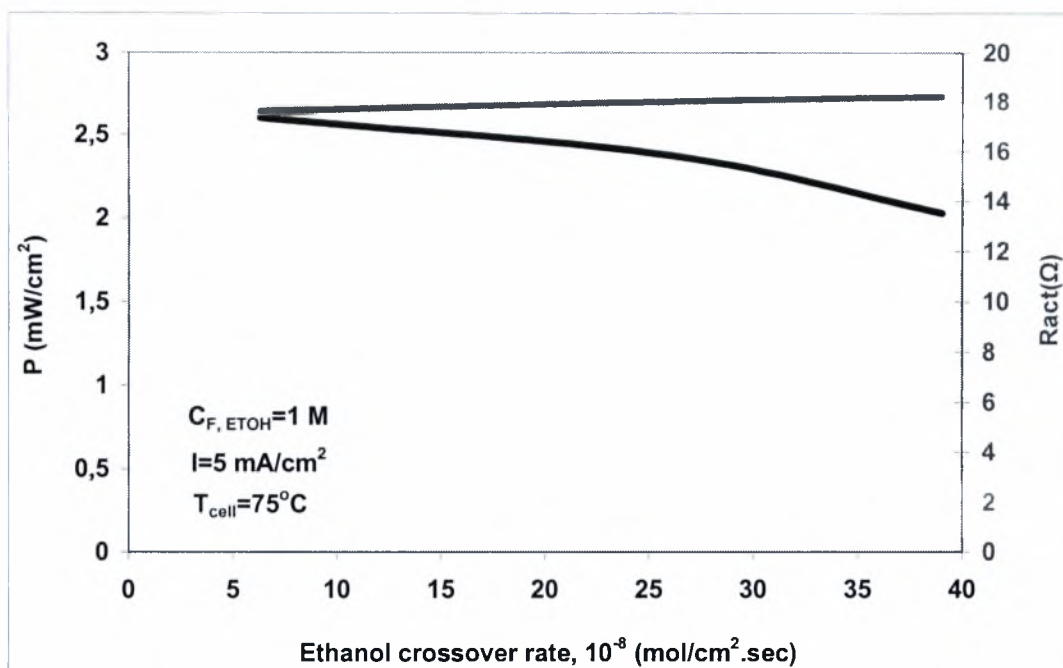
Σχήμα 5.2.49: Μεταβολή της ισχύς και της αντίστασης του κελιού σε συνάρτηση με το ρυθμό της διαπερατότητας της αιθανόλης, $I = 20 \text{ mA/cm}^2$.



Σχήμα 5.2.50 : Μεταβολή της ισχύς και της αντίστασης του κελιού σε συνάρτηση με το ρυθμό της διαπερατότητας της αιθανόλης, $I = 15 \text{ mA/cm}^2$.



Σχήμα 5.2.51 : Μεταβολή της ισχύς και της αντίστασης του κελιού σε συνάρτηση με το ρυθμό της διαπερατότητας της αιθανόλης, $I = 10 \text{ mA/cm}^2$.



Σχήμα 5.2.52 : Μεταβολή της ισχύος και της αντίστασης του κελιού σε συνάρτηση με το ρυθμό της διαπερατότητας της αιθανόλης, $I = 5 \text{ mA/cm}^2$.

Στα Σχήματα 5.2.48 έως 5.2.52 παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα για την μεταβολή της ισχύος και των αντιστάσεων συναρτήσει του ρυθμού της διαπερατότητας της αιθανόλης διαμέσου της μεμβράνης. Στο Σχήμα 5.2.48 όπου το ρεύμα λειτουργίας του κελιού είναι 50 mA/cm^2 , η αντίσταση που εμφανίζεται λόγω της ωμικής υπέρτασης και παρατηρείται αύξηση της τιμής της όσο ο ρυθμός της διαπερατότητας της αιθανόλης αυξάνεται. Την ίδια στιγμή η ισχύς του κελιού μειώνεται και αυτό δικαιολογείται από το γεγονός πως όσο αυξάνει η διαπερατότητα τόσο λιγότερη ποσότητα καυσίμου οξειδώνεται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ισχύος.

Στα Σχήματα 5.2.49 έως 5.2.52 παρατίθενται τα πειραματικά αποτελέσματα που αφορούν στις τιμές της αντίστασης που εμφανίζεται λόγω των αργών κινητικών των αντιδράσεων (υπέρταση ενεργοποίησης). Η συμπεριφορά τόσο της ισχύος όσο και των αντιστάσεων είναι παρόμοιες με αυτές του Σχήματος 5.2.46 και εξηγούνται κατά τον ίδιο τρόπο με πριν. Συγκρίνοντας όλες τις τιμές των αντιστάσεων παρατηρείται πως σε μικρότερα ρεύματα εμφανίζονται μεγαλύτερες τιμές αντιστάσεων. Αυτό εξηγείται από το γεγονός πως σε χαμηλότερα ρεύματα υπάρχει μικρότερη μεταφορά φορτίου στο ηλεκτρόδιο και επομένως μεγαλύτερη αντίσταση κατά την κίνηση των ηλεκτρικών φορτίων.

Πίνακας 5.2.2: Δήλωση των τιμών των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν στο μοντέλο.

Παράμετρος	Τιμή	Βιβλιογραφία
Ανοδικός συντελεστής μεταφοράς, a_a	0,04	
Θερμοκρασία λειτουργίας του DEFC (°C)	75	
Επιφάνεια ηλεκτροδίου, (cm^2)	5	
Ρεύμα ανταλλαγής, I_o	0.68331	
Ηλεκτρο-οσμωτικός συντελεστής νερού, $\lambda_{\text{H}_2\text{O}}$	3.16	[31]
Τάξη της αντίδρασης	0.25	
Πάχος του καταλύτη, l_c (cm)	0.001	
Πάχος του στρώματος διάχυσης, l_d (cm)	0.045	
Πάχος του PEM, l_m (cm)	0.015	
Συγκέντρωση αναφοράς της αιθανόλης, (M)	0.5	
Κλάσμα κενού όγκου στο στρώμα διάχυσης, ϵ	0.6	[61]
Συντελεστής διάχυσης της αιθανόλης στο νερό, D^d_{ETOH} (cm^2/s)	2.95×10^{-6}	
Συντελεστής διάχυσης της αιθανόλης στο PEM, D^m_{ETOH} (cm^2/s)	4.12×10^{-6}	
Κλάσμα κενού όγκου στον καταλύτη, ϵ^c	0.32	[61]
Αποδοτικός συντελεστής διάχυσης αιθανόλης στον καταλύτη, $D^{c,eff}_{\text{ETOH}}$ (cm^2/s)	5.3×10^{-6}	
Πρωτονιακή αγωγιμότητα του ιονομερούς, K_m (S/cm)	0.1416	[23]
Αποδοτικός συντελεστής πρωτονιακής αγωγιμότητας καταλύτη, K^{eff}_m (S/cm)	3.2×10^{-3}	
Ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα μεταξύ πλατίνας-άνθρακα (Pt-C), K_s (S/cm)	8.13×10^{-6}	[32]
Αποδοτικός συντελεστής αγωγιμότητας μεταξύ (Pt-C), K_s^{eff} (S/cm)	3.78×10^{-6}	

Βιβλιογραφία

1. Π. Τσιακάρας, Σημειώσεις στο μάθημα Προηγμένα Συστήματα Μετατροπής Ενέργειας, ΤΜΜΒ-ΠΘ, 2000.
2. Άρθρο διαθέσιμο στο διαδίκτυο στην τοποθεσία : www.focusmag.gr/articles/view-article
3. Διαθέσιμο άρθρο στο διαδίκτυο στην τοποθεσία www.fuelcellstoday.com
4. Διαθέσιμο άρθρο στο διαδίκτυο στην τοποθεσία www.eia.doe.gov
5. Διαθέσιμο άρθρο στο διαδίκτυο στην τοποθεσία www.fuelcellstoday.com
6. Διαθέσιμο άρθρο στο διαδίκτυο στην τοποθεσία www.austincleanenergy.org
7. J. Larminie and A. Dicks, Fuel cell systems explained, John Wiley & Sons Inc., (2001).
8. Yu Seung Kim, Feng Wang, Michael Hickner, Thomas A. Zawodzinski , James E. McGrath, Fabrication and characterization of heteropolyacid (H₃PW₁₂O₄₀) / directly polymerized sulfonated poly (arylene ether sulfone) copolymer composite membranes for higher temperature fuel cell applications, Journal of Membrane Science 212 (2003) 263–282.
9. V. Ramani., H.R. Kunz, J.M. Fenton, Investigation of Nafion®/HPA composite membranes for high temperature/low relative humidity PEMFC operation, Journal of Membrane Science 232 (2004) 31–44.
10. Zhi-Gang Shao, Prabhuram Joghee, I-Ming Hsing. Preparation and characterization of hybrid Nafion–silica membrane doped with phosphotungstic acid for high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells, Journal of Membrane Science 229 (2004) 43–51.
11. N. Giordano, et al., in Proceedings 26th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, August 4-9, 1991, Volume 3, Conversion Technologies/ Electrochemical Conversion, American Nuclear Society, La Grange, Illinois, p. 624, 1991.
12. Διαθέσιμο στο διαδίκτυο στην τοποθεσία www.annso.freesurf.fr/PEMFC.html
13. Διαθέσιμο στο διαδίκτυο στην τοποθεσία www.fluent.com/solutions/fuelcells/html
14. Διαθέσιμο στο διαδίκτυο στην τοποθεσία www.fuelcells.org
15. J. Larminie, A. Dicks, “Fuel Cell Systems Explained”, UK, 2003.
16. Διαθέσιμο στο διαδίκτυο στην τοποθεσία www.hut.fi/.../fuelcell/posters/fuelcells.html
17. S. Thomas, M. Zalbowitz, “Fuel Cell, Green Power”, Los Alamos Laboratory, New Mexico.
18. Διαθέσιμο στο διαδίκτυο στην τοποθεσία www.physics4u.gr

19. E. Peled, T. Duvdevani, A. Aharon, et al., *Electrochem. Solid State Lett.* (4), 4 (2001) A38.
20. Ν. Κοκκινούλη, “Μεταπτυχιακή εργασία : Κελιά Καυσίμου με απευθείας Τροφοδοσία Βιοαιθανόλης”, Βόλος, 2004.
21. G. Del Angel, S. Alerasool, J. M. Dominguez, R. D. Gonzalez R. Gómez, “Chemical analysis of small supported Pt-Ru bimetallic clusters by EDS”, *Surface Science Lett.*, 224 (1989) 1-3.
22. V.V Gal ‘vita, V.D. Belayev, V.N. Parmon and V.A. Sobyenin, *Catalysis Letters*, 39 (1996) 209.
23. K. Scott, W. Taama, *J. Power Sources* 65 (1997) 159.
24. M.K. Ravikumar, A.K. Shukla, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 2601.
25. K. Scott, W.M. Taama, P. Argyropoulos, *J. Appl. Electrochem.* 28 (1998) 1389.
26. G.L. Troughton, A. Hamnett, *Bull. Electrochem.* 7 (1991) 488.
27. J.S. Wainwright, J.T. Weng, R.F. Savinell, M. Litt, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) L121.
28. M.W. Verbrugge, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 417.
29. J. Cruickshank, K. Scott, *J. Power Sources* 70 (1998) 40.
30. K. Scott, W.M. Taama, J. Cruickshank, *J. Appl. Electrochem.* 28 (1998) 289.
31. X. Ren, W. Handerson, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* 144 (9) (1997) L267.
32. S.F. Baxter, V.S. Battaglia, R.E. White, *J. Electrochem. Soc.* 146 (2) (1999) 437.
33. K. Scott, P. Argyropoulos, K. Sundmacher, *J. Electrochem.* 447 (1999) 97.
34. M.G. Fouad, G.H. Sedahmed, *Electrochem. Acta* 17 (1972) 665.
35. R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, Wiley, New York, 1960, p.520.
36. J.J Baschuk, X. Li, *J. Power Sources* 86 (2000) 181.
37. C. Marr, X. Li, *ARI* 50 (1998) 190.
38. C.W. Tobias: *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Wiley, New York, 1962, p. 19.
39. J.D. Faires, R. Burden, *Numerical methods*, Brooks/Cole, Pacific Grove, California, 1998, p. 220
40. D.M. Bernardi, M.W. Verbrugge, *AIChE J.* 37 (8) (1991) 1151.
41. Διαθέσιμο στο διαδίκτυο στην τοποθεσία www.irishcar.com/fiathydrog221003.htm
42. Διαθέσιμο στο διαδίκτυο στην τοποθεσία www.in.auto.gr

43. "Fuel Cell Handbook" (Seven Edition), EG&G Services Parsons, Inc. Science Applications International Corporation, U.S. Department of Energy, (November 2004)
44. Διαθέσιμο στο διαδίκτυο στην τοποθεσία www.pg.siemens.com/en/fuelcells/demo
45. T. Fleisher, D. Oertel, "Impact and consequences of fuel cells technology on sustainable development", Joint Research Centre, European Commission (2003)
46. Διαθέσιμο στο διαδίκτυο στο website του Fuel Cell History.
47. Διαθέσιμο στο διαδίκτυο στην τοποθεσία www.nasa.gov/18mar_fuel_cell.html
48. S. Song, W. Zhou, Z. Liang, R. Cai, G. Sun, Qin Xin, V. Stergiopoulos, P. Tsiakaras, 'The Effect of Methanol and Ethanol Crossover on the Performance of PtRu/C based anode DAFCs', Applied Catalysis B, Volume 55, Issue I, 10 January 2005, pages 65-72
49. G. Karimi, X. Li, Electroosmotic flow through polymer electrolyte membranes in PEM fuel cells Journal of Power Sources, Volume 140, Issue 1, 10 January 2005, Pages 1-11.
50. M. Mulder (ED.), Basic principles of Membrane Technology, Twente University, (1996)
51. Hyunchul Ju, Hua Meng, Chao-Yang Wang, A single-phase, non-isothermal model for PEM fuel cells International Journal of Heat and Mass Transfer, Volume 48, Issue 7, March 2005, Pages 1303-1315.
52. K. Haraldsson, P. Alvfors, Effects of ambient conditions on fuel cell vehicle performance, Journal of Power Sources, June 2005.
53. Mingruo Hu, Xinjian Zhu, Minghua Wang, Anzhong Gu and Lijun Yu, Three dimensional, two phase flow mathematical model for PEM fuel cell: Part II. Analysis and discussion of the internal transport mechanisms, Energy Conversion and Management, Volume 45, Issues 11-12, July 2004, Pages 1883-1916.
54. L.B. Wang, Nobuko I. Wakayama and Tatsuhiko Okada, Numerical simulation of enhancement of mass transfer in the cathode electrode of a PEM fuel cell by magnet particles deposited in the cathode-side catalyst layer, Chemical Engineering Science, Volume 60, Issue 16, August 2005, Pages 4453-4467.
55. Young-Woo Rhee, Su Y. Ha and Richard I. Masel, Crossover of formic acid through Nafion[®] membranes, Journal of Power Sources, Volume 117, Issues 1-2, 15 May 2003, Pages 35-38.
56. Andrew Rowe and Xianguo Li, Mathematical modelling of proton exchange membrane fuel cells, Journal of Power Sources, Volume 102, Issues 1-2, 1 December 2001, Pages 82-96.

57. Weijiang Zhou, Zhenhua Zhou, Shuqin Song, Wenzhen Li, Gongquan Sun, Panagiotis Tsiakaras and Qin Xin, Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells, *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 46, Issue 2, 10 November 2003, Pages 273-285.
58. Διαθέσιμο στο διαδίκτυο στην τοποθεσία www.freedoniagroup.com/pdf/1514smwe.pdf.
59. S.Q. Song, W.J. Zhou, Z.H. Zhou, L.H. Jiang, G.Q. Sun, Q. Xin, V. Leontidis, S. Kontou and P. Tsiakaras, Direct ethanol PEM fuel cells: The case of platinum based anodes *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 30, Issue 9, August 2005, Pages 995-1001.
60. N.Kaklidis, I.Koutla, S.Kontou, S.Song, P.Tsiakaras, Ethanol/water mixture permeation behavior through Membrane Electrode Assembly (MEA) in REMFC, Conference Rome, December 2005.
61. K. T. Jeng and C. W. Chen, Modeling and simulation of a direct methanol fuel cell anode, *J. Power Sources*, Volume 112, Issue 2, 14 November 2002, Pages 367-375.
62. S.Q. Song, W.J. Zhou, Z.H. Zhou, L.H. Jiang, G.Q. Sun, Q. Xin, V. Leontidis, S. Kontou and P. Tsiakaras, "Direct ethanol PEM fuel cells: The case of platinum based anodes", *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 30, Issue 9, August 2005, Pages 995-1001.
63. Shuqin Song, Savvas Douvartzides and Panagiotis Tsiakaras, "Exergy analysis of an ethanol fuelled proton exchange membrane (PEM) fuel cell system for automobile applications", *Journal of Power Sources*, In Press, Corrected Proof, 3 May 2005.
64. Shuqin Song, Weijiang Zhou, Zhenxing Liang, Rui Cai, Gongquan Sun, Qin Xin, Vaio Stergiopoulos and Panagiotis Tsiakaras, "The effect of methanol and ethanol cross-over on the performance of PtRu/C-based anode DAFCs", *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 55, Issue 1, 10 January 2005, Pages 65-72
65. S. Song, G. Wang, W. Zhou, X. Zhao, G. Sun, Q. Xin, S. Kontou and P. Tsiakaras, "The effect of the MEA preparation procedure on both ethanol crossover and DEFC performance", *Journal of Power Sources*, Volume 140, Issue 1, 10 January 2005, Pages 103-110.
66. W.J. Zhou, S.Q. Song, W.Z. Li, G.Q. Sun, Q. Xin, S. Kontou, K. Pouliaitis and P. Tsiakaras, "Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells", *Solid State Ionics*, Volume 175, Issues 1-4, 30 November 2004, Pages 797-803.
67. W. J. Zhou, W. Z. Li, S. Q. Song, Z. H. Zhou, L. H. Jiang, G. Q. Sun, Q. Xin, K. Pouliaitis, S. Kontou and P. Tsiakaras, "Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts

- for direct ethanol fuel cells", Journal of Power Sources, Volume 131, Issues 1-2, 14 May 2004, Pages 217-223.
68. Weijiang Zhou, Zhenhua Zhou, Shuqin Song, Wenzhen Li, Gongquan Sun, Panagiotis Tsiakaras and Qin Xin, "Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells", Applied Catalysis B: Environmental, Volume 46, Issue 2, 10 November 2003, Pages 273-285
69. "Preliminary attempts for Direct Ethanol Solid Oxide Fuel Cells (DESOFC)", C. Poulianitis, V. Maragou, S. Song, R. Cai, and P. Tsiakaras. Ist Intl Hydrogen Energy Congress & Exhibition, Istanbul Turkey, 13-15 July 2005.
70. "Simulation using a mathematical model for a direct ethanol fuel cell anode", G. Andreadis, S. Song, V. Maragou, P. Tsiakaras, Ninth Grove Fuel cell Symposium 4-6 October 2005, London, UK.
71. "Ηλεκτρική Ενέργεια από SOFC Τροφοδοτούμενα με Αιθανόλη: Μια Τεχνολογική Θεώρηση για Ανάπτυξη και Οικονομικό Όφελος", Σ. Δουβαρτζίδης, Γ. Ανδρεάδης, Β. Μαραγκού, Π. Τσιακάρας, 1^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Εναλλακτικών Καυσίμων, 27-28 Ιανουαρίου 2005, Αθήνα.



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



004000074514

